

SÉRIE A, N 1027

N° D'ORDRE :

1863

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. HENRI LONGCHAMBON

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure

Agrégé des Sciences Physiques

Préparateur de Minéralogie à la Faculté des Sciences de Paris

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES PHÉNOMÈNES DE
TRIBOLUMINESCENCE ET DE CRISTALLOLUMINESCENCE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **24 JUIL** 1925, devant la Commission d'Examen

MM. WALLERANT *Président.*

COTTON

LESPIEAU

} *Examineurs.*

SAINT-AMAND (CHER)

IMPRIMERIE BUSSIÈRE

74, RUE LAFAYETTE, 74

—
1925



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉRIE A, N° 1027

N° D'ORDRE :

1863

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. HENRI LONGCHAMBON

Ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure
Agréé des Sciences Physiques
Préparateur de Minéralogie à la Faculté des Sciences de Paris

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES PHÉNOMÈNES DE
TRIBOLUMINESCENCE ET DE CRISTALLOLUMINESCENCE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1925, devant la Commission d'Examen

MM. WALLERANT *Président.*

COTTON

LESPIEAU

} *Examineurs.*

SAINT-AMAND (CHER)
IMPRIMERIE BUSSIÈRE

74, RUE LAFAYETTE, 74

1925

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen Molliard, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire P. Appell.

Prof. honoraires { P. PUISEUX.
C. VÉLAIN.
V. BOUSSINESQ.
A. HALLER.
A. JOANNIS.



Professeurs . . .

Emile PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
H. ANDOYER Astronomie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
E. HAUG Géologie.
H. LE CHATELIER Chimie générale
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ Chimie appliquée.
G. URBAIN Chimie minérale.
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathé
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique
H. ABRAHAM Physique.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie.
L. GENTIL Géographie physique.
E. VESSIOT Théorie des groupes et calcul des variations.
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie
C. FABRY Physique.
Charles PÉREZ Zoologie.
A. LEDUC Physique théorique et physique céleste.
Léon BERTRAND Géologie appliquée et géologie régionale.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
E. DANGEARD Botanique.
C. MAURAIN Physique du globe
P. MONTEL Mathématiques générales.
P. WINTREBERT Anatomie et physiologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
M. TIFFENEAU Chimie (Enseignement P. C. N.)
G. JULIA Mathématiques générales.

E. HÉROUARD Zoologie.
Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P. C. N.)
G. SAGNAC Physique théorique et physique céleste.
E. PÉCHARD Chimie (Enseignement P. C. N.)
V. AUGER Chimie analytique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. GUILLET Physique.
C. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.
A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.

Secrétaire Daniel Tombeck.

A

MONSIEUR F. WALLERANT

Membre de l'Institut

Hommage respectueux et reconnaissant.

A
MONSIEUR CH. MAUGUIN

Hommage de respectueuse gratitude.

A LA MÉMOIRE
DE
MON PÈRE

A LA MÉMOIRE
DE
MON FRÈRE

MICHEL LONGCHAMBON

Agrégé-Préparateur de Géologie à l'Ecole Normale Supérieure

Tombé devant Verdun

A
MA MERE

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES PHÉNOMÈNES DE TRIBOLUMINESCENCE ET DE CRISTALLOLUMINESCENCE

HISTORIQUE

La rupture d'un assez grand nombre de substances cristallisées est accompagnée d'une émission de lumière. C'est le phénomène connu sous le nom de *triboluminescence*. Parmi les corps présentant ce phénomène, il s'en trouve qui possèdent également la propriété d'émettre de la lumière lorsqu'ils cristallisent au sein d'une solution ou au sein du magma provenant de leur fusion : C'est le phénomène de la *cristalloluminescence* lié probablement au précédent puisqu'il n'est connu jusqu'à maintenant que chez des corps triboluminescents.

Ces phénomènes ont retenu depuis longtemps l'attention des chercheurs tant minéralogistes que chimistes et physiciens et les observations faites à ce sujet sont très nombreuses. Je me bornerai à indiquer les résultats des prin-

cipaux travaux effectués sur cette question. Une liste bibliographique figurant à la fin de ce travail permettra de compléter cet historique.

Premières recherches sur le phénomène de Triboluminescence

Un premier ensemble d'observations sur le phénomène de triboluminescence, se bornant à signaler les corps qui le manifestent et à en décrire l'aspect, se trouve dans les ouvrages contemporains de Dessaignes [1] et de Heinrich [2].

Bien plus tard, le nombre des corps présentant une triboluminescence constante, régulière, s'étant considérablement accru, une série de recherches systématiques est menée pour dresser des listes de corps triboluminescents. On espère en déduire des lois du phénomène et des renseignements sur sa nature en mettant son existence ou son absence en regard des propriétés chimiques, physiques, cristallographiques des corps étudiés. Dans ce but M. L. Tschugaëff [3] soumit à des essais 510 composés chimiques. 127 furent trouvés triboluminescents dont 118 étaient des produits purement organiques et 3 des produits purement minéraux. Cette disproportion le conduisit naturellement à considérer le phénomène comme une propriété qui serait, dans une large mesure, spéciale aux matières organiques.

Cependant il résultait d'observations antérieures que de nombreux minéraux naturels étaient lumineux à la rupture. La conclusion de M. Tschugaëff parut par suite excessive à Gernez [4], et ce dernier fit porter des recherches du même genre sur des sels métalliques, tous cristallisés au laboratoire, afin de n'expérimenter que sur des corps aussi bien définis et aussi purs que possible. Il dressa ainsi une liste de 82 sels purement métalliques et de 36 sels minéraux à acides organiques présentant le phénomène de triboluminescence. Bien que Gernez n'ait point donné d'indications sur le nombre des substances étudiées et sur la proportion des substances triboluminescentes, on peut néanmoins conclure avec lui que l'affirmation de M. Tschugaëff était inexacte. Ceci fut

confirmé par les recherches de M. Lindener [5] qui portèrent sur un grand nombre de minéraux dont 110 se révélèrent triboluminescents, et par les recherches de M. Trautz [6] qui, sur 285 corps inorganiques, en trouva 63 présentant le phénomène de triboluminescence.

Dans le même exposé, M. Trautz donne une liste de composés organiques sur lesquels il a expérimenté, et qui ont donné les résultats suivants :

	Nombre de corps étudiés	Nombre de com- posés tribolu- minescents	0/0	Recherches de Tschugaeff 0/0
Série aliphatique...	147	30	20,4	13
Série aromatique...	305	112	36,7	36
Alcaloïdes.....	90	63	70	65

Le pourcentage élevé obtenu avec les alcaloïdes traduit ce fait que le phénomène de triboluminescence est extrêmement fréquent, sinon constant, chez les composés qui cristallisent dans des groupes dont les éléments de symétrie caractéristiques ne comportent pas de centre. Ce fait avait d'ailleurs été mis en lumière par les recherches de M. Andréocci [7] et de M. Tschugaeff sur un certain nombre de composés possédant le pouvoir rotatoire et sur des racémates. Les résultats qu'ils indiquèrent se résument en ceci :

Etant donnés deux antipodes optiques d'un même composé ils se comportent de la même façon au point de vue du phénomène de la triboluminescence. Ils le présentent tous les deux ou ni l'un ni l'autre ne le présente.

Les cristaux de composés racémiques ne sont pas triboluminescents.

Gernez étendit les recherches sur les composés de cette

nature et, tout en donnant de nombreux exemples qui confirmaient ces règles, il signala d'assez nombreux cas y faisant exception, ce qui réduisit leur valeur à celle d'une simple indication.

Dans un travail tout récent M. Imhof [8] a également essayé de découvrir le phénomène de triboluminescence chez une série de 87 corps inorganiques dont 25 % le présentèrent. Une série d'essais porta particulièrement sur les divers hydrates cristallisés de mêmes corps, et une autre sur les corps amorphes.

Toutes ces recherches portent à 4 ou 500 le nombre des corps présentant le phénomène de triboluminescence.

Elles ont donné lieu à un très grand nombre de règles, de remarques souvent contradictoires. On peut, en résumé, retenir les indications suivantes :

1° Le phénomène de triboluminescence n'a lieu qu'avec des cristaux isolants au point de vue électrique.

2° Presque tous les cristaux dépourvus de centre de symétrie présentent le phénomène de triboluminescence (Tschugaeff, Gernez, Trautz, Lindener).

3° Un très petit nombre de substances amorphes présentent le phénomène de triboluminescence, et chez la majeure partie d'entre elles l'existence de cette propriété est assez douteuse ou paraît de nature différente de celle que possèdent les corps cristallisés. Elles sont toutes connues sous forme cristalline.

4° Les corps simples n'émettent pas de lumière à la rupture.

5° L'existence et même l'intensité du phénomène de triboluminescence chez une substance paraissent indépendantes dans une très large mesure du degré de pureté de cette substance (Trautz et autres).

6° Les divers hydrates cristallisés et la forme anhydre d'un même sel se comportent vis-à-vis du phénomène de triboluminescence comme des substances absolument distinctes (Imhof).

7° En général tous les membres d'une série isomorphe se

comportent de la même façon vis-à-vis du phénomène de triboluminescence (Lindener).

Etude physique du phénomène de Triboluminescence

La nature du phénomène de triboluminescence restait très incertaine et certains savants tentèrent de la préciser par une étude physique du phénomène, c'est-à-dire en cherchant les facteurs dont il pouvait dépendre pour un même corps.

Dans cet ordre d'idées M. Imhof [8] étudia l'influence de la température sur l'intensité de la lumière émise par rupture.

Le quartz montra un léger affaiblissement de cette intensité en passant de 15° à 350°. — La fluorine ne manifesta pas de changement sensible dans le même intervalle.

Un affaiblissement marqué fut observé en opérant sur du sucre à 100° et sur le B naphtol en passant de 15° à 55°.

Enfin une étude complète fut faite de l'intensité de la lumière émise à la rupture par le sulfure de zinc contenant du manganèse, corps présentant à la fois, avec une grande intensité, les phénomènes de phosphorescence et de triboluminescence. Ce corps montra un affaiblissement de l'intensité de la luminescence dans l'intervalle des températures 10° et 250°, affaiblissement surtout très marqué aux environs de cette dernière température.

En opérant dans le sens des basses températures, jusqu'à — 80°, les résultats furent plus douteux mais ils révélèrent chez certains corps des variations très sensibles dans la coloration de la lumière émise. Ceci fut très net avec toutes les substances présentant par ailleurs le phénomène de la phosphorescence et même avec le quartz dont la luminescence paraissait jaune à 15° et bleue à — 80°.

De telles variations de couleur avaient été d'ailleurs observées en passant d'un corps à un autre. M. Imhof a donné un résumé de ces observations en un tableau où les corps chez lesquels l'intensité du phénomène a permis à l'œil de distinguer la couleur de la triboluminescence, sont classés en groupes d'après cette couleur. La couleur bleue ou violette

fournit le groupe de beaucoup le plus nombreux, mais on observe aussi toutes les autres couleurs. Par exemple le quartz donne une couleur jaune, le sulfure de zinc contenant du Manganèse, la Trémolite, la Leucophane, une couleur orangée ; le Corindon, le Rubis, la Dolomie, une couleur rouge.

Ce fait est important : toute théorie sur la nature du phénomène de triboluminescence devra rendre compte de ces colorations. Par suite, leur étude doit être faite aussi complètement que possible, et, si l'on arrive à en faire l'analyse spectrale, celle-ci pourra peut-être, étant données les relations que l'on connaît entre la matière et la composition spectrale de la lumière qu'elle peut émettre, fournir l'explication du phénomène. De plus, comme cette couleur varie avec les corps considérés, elle paraît donc liée à leur constitution et l'on peut espérer déduire de cette analyse spectrale des renseignements sur la structure de ces corps, sur le mode de liaison de leurs atomes, sur la structure intime des cristaux qui présentent ce phénomène.

A ma connaissance trois tentatives furent effectuées dans cet ordre d'idées :

M. J. Burke [9] fit l'expérience avec le saccharose : Un marteau, fonctionnant comme un pendule, et dont le mouvement était entretenu par un électro-aimant, frappait sur le bord d'un disque de sucre animé d'un mouvement de rotation. Un dispositif permettait de déplacer le disque de façon à maintenir le point d'impact du marteau dans l'axe du collimateur d'un spectroscope. Le spectre obtenu fut observé à l'œil, et peut-être même photographié. N'ayant pu me procurer le mémoire original de ce travail, je ne puis préciser ce point, ni décrire le dispositif spectroscopique employé. Le spectre est donné comme limité à la partie la plus réfrangible du spectre et commençant environ à la raie F du spectre solaire,

D'autres auteurs reproduisent la même description de ce spectre, dans les mêmes termes, ajoutant toutefois qu'il est « continu ». Bien qu'ils ne rapportent pas ce résultat

aux expériences de M. J. Burke, l'absence totale d'indications sur le dispositif grâce auquel ils auraient observé le phénomène permet de penser qu'ils se sont bornés à reproduire les affirmations de cet auteur.

Une autre recherche de ce genre fut effectuée par M. W. Waggoner [10] sur divers échantillons de sulfure de zinc contenant du manganèse. Le but était de comparer le spectre de la lumière émise par triboluminescence et le spectre de celle émise par fluorescence sous l'action des rayons X. Le spectre de la lumière émise par triboluminescence était observé à l'œil dans un spectroscopie.

Pour tous les échantillons observés, il fut trouvé continu, formé d'une bande dont le domaine et le maximum coïncidaient avec ceux de la bande obtenue par fluorescence.

La troisième recherche a été effectuée par M. C. S. Beals [11] en 1923, sur le quartz et sur la wurtzite ⁽¹⁾. Des disques de ces corps, animés d'un mouvement de rotation, frottaient par leur bord contre un obstacle d'acier, de carborundum ou de quartz. Les deux spectres ainsi obtenus étaient continus, que la triboluminescence soit produite dans l'air ou sous l'eau ⁽²⁾.

La nature continue des spectres ne permet pas de déduire de cette analyse spectrale des renseignements sur la nature de la triboluminescence.

Théories sur la nature du phénomène de Triboluminescence.

Bien que les résultats qui précèdent fussent peu précis,

(1) Il est à noter que la wurtzite est un corps en général très vivement phosphorescent.

(2) M. Beals a étudié la lumière produite dans les mêmes conditions par le manganèse et le cérium métalliques. Il a obtenu avec chacun de ces métaux un spectre continu et quelques raies du spectre d'arc du métal. Sous l'eau la luminescence n'existe pas. Il s'agit là d'un phénomène d'oxydation. La rupture simple de ces métaux dans l'air, non compliquée de frottement, ne donne d'ailleurs pas de lumière. Je considère que ces corps ne sont pas à proprement parler triboluminescents.

un certain nombre de théories sur la nature du phénomène de triboluminescence ont cependant été émises.

Après les premières recherches de M. Tschugaeff, qui faisaient ressortir dans la liste des corps cristallisés reconnus par lui comme triboluminescents une proportion considérable de cristaux dépourvus de centre de symétrie, M. W. J. Vernadsky [12] émit l'opinion que cette absence de centre de symétrie était une condition nécessaire à la possibilité du phénomène, et que celui-ci allait de pair avec les phénomènes de pyro et de piézoélectricité.

Si les recherches entreprises à ce sujet amenèrent bien, après une étude plus attentive, à classer comme hémihédriques des corps cristallisés considérés jusqu'à ce moment comme holoédriques et qui présentaient une vive triboluminescence, elles montrèrent néanmoins que ce dernier phénomène existait chez un grand nombre de corps cristallisés dont la symétrie caractéristique comportait, selon toutes les autres propriétés, l'existence d'un centre de symétrie. Poursuivant cependant l'idée de l'analogie des phénomènes de pyro ou piézoélectricité et du phénomène de triboluminescence, M. W. J. Vernadsky remarqua que les premiers dénotent une polarité vectorielle du milieu cristallin. Il pensa que le phénomène de triboluminescence pouvait dénoter une polarité vectorielle de certaines directions tracées sur les faces de rupture, l'existence de telles directions étant possible malgré la présence d'un centre de symétrie pour le réseau cristallin (une telle direction considérée à l'intérieur du milieu cristallin ne posséderait plus cette propriété). M. Vernadsky émit l'hypothèse que le phénomène de triboluminescence est de nature électrique, l'assimilation avec une étincelle électrique restant douteuse en raison des différences de colorations observées.

M. Imhof [13] considère le phénomène de triboluminescence comme analogue au phénomène de phosphorescence et donne du premier une explication calquée sur celle imaginée par M. Lénard pour expliquer le second. On sait qu'en

résumé celle-ci consiste à admettre que des électrons appartenant à des atomes métalliques, répartis à l'état de solution solide dans la substance considérée, sont écartés de leur position d'équilibre par effet photoélectrique (dû à la lumière excitatrice) et que, retenus plus ou moins longtemps par les atomes des métalloïdes entrant dans la composition de la substance, ils retournent plus ou moins vite à leur position d'équilibre et d'autant plus vite que l'agitation thermique est plus grande, émettant au cours de ce retour la lumière de fluorescence ou de phosphorescence.

M. Imhof après s'être assuré que l'action de la lumière sur un corps présentant le phénomène de triboluminescence n'influe en rien sur ce phénomène, et que la rupture du cristal est absolument nécessaire à l'apparition de la triboluminescence, admet que, au plus tard pendant le passage à la forme solide (peut-être à la fusion ou dissolution) des atomes métalliques ou des groupes d'atomes organiques laissent échapper des électrons (par un processus inexpliqué différent du processus photoélectrique) qui restent liés de façon stable aux atomes métalloïdes.

Lorsqu'une rupture survient dans le cristal, les tensions élastiques qui l'ont forcément précédée produisent au voisinage des faces de rupture une vibration élastique, une agitation mécanique violente de tous les atomes voisins de ces faces, capable de déterminer le retour à leur position d'équilibre normal des électrons qui s'en étaient écartés.

Cette théorie peut s'appuyer sur l'identité des spectres de phosphorescence et de triboluminescence observés par M. Waggonner avec le sulfure de zinc, et sur le parallélisme observé avec divers échantillons de ce même corps par M. Karl [14] entre l'intensité de la luminescence émise par rupture et celle émise par phosphorescence sous l'action des rayons cathodiques. (Ce parallélisme a conduit MM. Karl et Urbain à penser que le phénomène de triboluminescence suivait les mêmes lois que le phénomène de phosphorescence, qu'une substance rigoureusement pure ne devait proba-

blement présenter aucune triboluminescence, et qu'il existait probablement un optimum de concentration pour « l'impureté » causant le phénomène de triboluminescence). Il est néanmoins évident que, hors ce cas particulier du sulfure de zinc, les bases de cette théorie sont tout à fait fragiles, pour ne point dire inexistantes, et que même limitée au cas des substances présentant une vive phosphorescence, elle soulève encore des objections sérieuses fort bien marquées par M. H. Schmidt.

M. Schmidt [15] propose une autre théorie basée sur une remarque de M. Lénard [16] qui considère comme analogues les phénomènes d'électrisation superficielle d'un diélectrique solide que l'on brise, et les phénomènes d'électrisation superficielle d'un diélectrique liquide que l'on pulvérise. A la surface d'un liquide en contact avec un gaz, par exemple, il apparaît une « couche double électrique ». Elle serait due aux forces moléculaires dirigées perpendiculairement à la surface, qui doivent faire que les parties les plus massives des molécules ou des atomes soient attirées vers l'intérieur du liquide. Cette modification dans la configuration électronique de l'atome ou dans celle des liaisons des atomes dans la molécule, équivaut à l'apparition d'une couche double électrique sur la surface. « On peut imaginer, dit M. Schmidt, que de telles couche doubles se développent de la même façon pendant la formation du cristal. En brisant le cristal il doit apparaître des charges libres qui se neutralisent l'une l'autre à travers l'air. Si la substance considérée est de nature à être excitée directement ou indirectement par cette décharge, la triboluminescence apparaît. Dans les substances phosphorescentes, ne sont excitées par une action de faible durée, comme celle qui est ainsi envisagée, que des bandes de phosphorescences « momentanées ». Ce qui est en accord avec le caractère instantané de la triboluminescence ».

Mais toutes les substances triboluminescentes doivent être par suite capables de phosphorescer de quelque ma-

nière, ce qui se trouve bien confirmé dans tous les cas de triboluminescence que M. H. Schmidt connaît,

Cette explication assez vague est établie *a priori*. La dernière affirmation est exacte en ce sens que l'on peut presque toujours exciter chez une substance quelconque, par un moyen ou un autre, une certaine phosphorescence, mais l'intensité de celle-ci varie beaucoup avec le corps sur lequel on expérimente, et ces différences ne sont nullement respectées dans l'intensité de la triboluminescence.

Sur la nature du phénomène de triboluminescence présenté par le sucre, une hypothèse a été donnée incidemment par MM. Langevin et Voigt [17]. Ce corps est pyroélectrique et doit être considéré comme électriquement polarisé dans son état naturel. En brisant un tel cristal, il doit se produire sur les surfaces de cassure des charges créant entre ces deux faces un champ électrique qui serait peut-être assez intense pour donner lieu à une décharge électrique dans l'air. C'est la lumière émise pendant cette décharge qui constituerait le phénomène de triboluminescence. Une confirmation de cette hypothèse fut donnée par M. Voigt, qui a remarqué que des baguettes de sucre taillées parallèlement à l'axe de pyroélectricité donnent une intensité maximum de luminescence à la rupture ; des baguettes taillées perpendiculairement à cette direction ne donnant aucune lumière.

Cette manière de voir est assez séduisante mais elle laisse inexpliqués le phénomène de triboluminescence se produisant dans les cristaux centrés, les variations de coloration observées dans cette luminescence, le fait que cette luminescence se produit même lorsque le cristal est immergé dans un liquide ce qui paraît supprimer la possibilité d'une effluve dans l'air entre les faces de rupture.

En résumé aucune de ces théories n'arrive à expliquer d'une manière satisfaisante l'ensemble des phénomènes de triboluminescence et, même dans les cas où elles paraissent plus particulièrement vraisemblables, elles manquent totalement de confirmation expérimentale directe.

Etude du phénomène de Cristalloluminescence

A ce phénomène de la triboluminescence est d'ailleurs lié celui de la cristalloluminescence qui doit être expliqué en même temps que le premier et qui fut étudié parallèlement.

Ce phénomène fut signalé par quelques auteurs qui l'avaient observé avec un très petit nombre de substances, et dans des conditions très particulières, puisque dans la plupart des cas on n'arrivait pas à le reproduire à volonté. Aussi les recherches effectuées à ce sujet eurent-elles pour but de définir les facteurs l'influençant.

M. H. Rose [18] étudia à ce point de vue l'anhydride arsénieux et le sulfate de potassium.

Suivant cet auteur, il convient de dissoudre 10 à 15 grammes d'anhydride arsénieux vitreux dans un mélange formé de 60 grammes d'acide chlorhydrique fumant et 20 grammes d'eau, de faire bouillir pendant 10 à 15 minutes et d'abandonner à un refroidissement lent. Si le cristalliseur est dans une pièce obscure on voit que « la formation de chaque cristal est accompagnée d'un éclair ». Par l'agitation, « qui amène la production de beaucoup de nouveaux cristaux », il se produit un grand nombre d'éclairs et, aussi longtemps qu'il se forme des cristaux, l'agitation du cristalliseur provoque une émission de lumière. Le phénomène peut ainsi durer pendant 3 jours.

Pour obtenir à coup sûr la production de cristaux lumineux de sulfate, il recommande de fondre dans un creuset de platine, à poids moléculaires égaux, du sulfate de potassium et du sulfate de sodium, de couler le liquide en une masse vitreuse qu'on reprend par l'eau bouillante et d'abandonner la solution à un refroidissement lent. La solution agitée pendant qu'elle revient à la température ordinaire s'illumine d'une multitude d'éclairs.

H. Rose donne de ces phénomènes l'interprétation suivante : Le corps (anhydride arsénieux, ou mélange de sulfate de potassium et de sodium) qui entre en dissolution à

l'état vitreux conserve cet état jusqu'au moment où, par suite du refroidissement, il se sépare du dissolvant à l'état cristallisé, et ce changement d'état s'accompagne d'un dégagement d'énergie qui se traduit par un dégagement de lumière.

H. Rose affirme que les cristaux ainsi obtenus, dissous de nouveau sans être ramenés au préalable à l'état vitreux ne donnent plus le phénomène de cristalloluminescence.

Cette opinion fut universellement admise pendant très longtemps jusqu'au moment où M. Bandrowski [19] démontra que l'état vitreux de la substance dissoute n'était nullement nécessaire à la production du phénomène pour l'anhydride arsénieux, mais il conserva cette condition pour la luminescence du sulfate de potassium.

Dans son interprétation du phénomène, Bandrowski remplace la transformation purement physique qu'envisageait H. Rose par une transformation chimique d'un chlorure d'arsenic AsCl_3 ou d'un sulfate double de potassium ou de sodium en anhydride arsénieux ou sulfate de potassium. Il parle aussi de phénomènes électriques possibles sans les définir nettement.

Il considère toujours le phénomène de cristalloluminescence comme accompagnant le passage de l'état dissous à l'état cristallisé.

En 1905 Gernez [4] reprit ces expériences et constata que des solutions d'anhydride arsénieux ou de sulfate de potassium préparées selon les indications de H. Rose ou de Bandrowski, et que l'on laissait cristalliser par refroidissement *mais sans les agiter*, ne donnaient lieu à aucune émission de lumière quelle que soit la vitesse du refroidissement.

Lorsque la cristallisation était effectuée, le moindre contact d'un corps dur contre un cristal produisait un éclair brillant au point touché. Il en était de même si, en agitant le cristalliseur comme le recommandaient les auteurs précédents, on faisait frotter les cristaux les uns contre les autres, ou contre les parois du vase.

Gernez ramena ainsi le phénomène de cristalloluminescence à un simple phénomène de triboluminescence et lui dénia en somme une existence propre.

A la même époque M. Trautz [6] et Lindener [20] observaient au contraire des phénomènes de cristalloluminescence très intenses avec des solutions de diverses substances que l'on laissait cristalliser *au repos*.

M. Trautz observa ce phénomène avec le Chlorate de Baryum, les Bromates de Baryum, de Strontium, de Calcium, de Magnésium, de Sodium, l'anhydride arsénieux en solution chlorhydrique, le mélange des Sulfates de Sodium et de Potassium, et par précipitation du Chlorure de Sodium ou de Potassium en solution aqueuse par l'acide chlorhydrique ou l'alcool. Il constata qu'il y avait dans tous les cas une étroite proportionnalité entre la rapidité de croissance des cristaux et la fréquence et l'intensité des éclairs.

Le phénomène n'était influencé par l'addition de substances étrangères que lorsqu'elles étaient ajoutées en grande quantité ou lorsqu'elles élevaient sensiblement la viscosité de la solution. Il n'était pas influencé par la nature des vases et leur isolement.

Par cristallisation des acétates anhydres de potassium et de sodium fondus et de l'azotate de potassium, le phénomène de cristalloluminescence s'obtenait également.

Dans tous les cas, les cristaux obtenus étaient triboluminescents, et M. Trautz ramena finalement le phénomène de cristalloluminescence à celui de triboluminescence par le même raisonnement qu'avait donné Gernez, y ajoutant simplement que dans une solution, même laissée au repos, les mouvements de convection, la chute des cristaux formés à la surface, pouvaient provoquer des chocs entre cristaux et déterminer la triboluminescence.

M. Lindener a longuement et minutieusement étudié les phénomènes de luminescence produits par les cristaux qui se déposent dans une solution du mélange sulfate de potassium et sulfate de sodium. Il cristallise en général d'une telle solution un sel dont la composition semble correspondre

à la formule $\text{SO}^4\text{Na}^2, 2\text{SO}^4\text{K}^2$. C'est aux cristaux de ce sel double qu'est dû le phénomène de cristalloluminescence. L'intensité de ce phénomène est maximum lorsque l'on fait cristalliser une solution de composition relative 2 à 2,5 molécule-grammes de SO^4K^2 et 1 molécule-gramme de SO^4Na^2 . La solution placée dans un dessiccateur, avec de l'anhydride phosphorique, donne un phénomène de cristalloluminescence durant plusieurs heures et visible parfois en plein jour. Les cristaux obtenus sont très vivement triboluminescents, et ils donnent par changement de température rapide, aussi bien sous la solution mère qu'à sec, une luminescence que M. Lindener nomme pyroluminescence et déclare de nature différente des tribo et cristalloluminescence. M. Lindener ne cherche pas à donner une interprétation de ces phénomènes, mais il a observé avec les cristaux de ce sel double des phénomènes irréguliers de pyroélectricité sur lesquels nous reviendrons.

Tout récemment M. H. B. Weiser [21] a étudié les phénomènes de cristalloluminescence présentés par les sels alcalins d'acides halogénés, et en particulier par le chlorure de sodium. Il a déterminé au moyen d'impressions photographiques directes les conditions dans lesquelles cette intensité était maximum, lorsque l'on précipite ces sels de leur solution saturée par l'alcool ou mieux par l'acide halogéné correspondant. Il a étudié l'influence de la viscosité et de la température de la solution sur le phénomène. Enfin, avec le chlorure de sodium, il a tenté d'avoir des renseignements sur la longueur d'onde des radiations émises par cette luminescence, en faisant agir celles-ci sur la plaque photographique au travers de filtres colorés sélectionnant diverses parties du spectre. Le maximum d'intensité se trouve dans le bleu, assez voisin de celui de la luminescence obtenue dans la réaction lente du Sodium métallique sur le Chlore, luminescence que M. Weiser a attribuée antérieurement à la formation d'une molécule de chlorure de Sodium non dissocié, à partir de l'ion Sodium. Suivant cette idée et reprenant en cela les vues de Bandrowski, M. Weiser considère comme

démontré que la cristalloluminescence de ces sels alcalins est due à l'union des deux ions pour former un sel non dissocié. Pour lui la cristalloluminescence est due à une action chimique. Il n'y a aucun avantage à ramener le phénomène de cristalloluminescence à celui de triboluminescence, il est même probable que la triboluminescence est également due à une action chimique et peut se ramener à la cristalloluminescence. La rupture d'un cristal peut provoquer la rupture des molécules, et les ions se recombinaient ensuite produiraient la luminescence.

Pour M. Pope [22], au contraire, qui a également étudié des phénomènes de ce genre, « il n'y a pas de base permettant d'attribuer la triboluminescence et la cristalloluminescence à la même cause, et les deux phénomènes sont apparemment tout à fait distincts ».

Les théories rendant compte du phénomène de cristalloluminescence sont donc aussi diverses et manquent tout autant de bases expérimentales que celles auxquelles a donné lieu le phénomène de triboluminescence.

Triboluminescence temporaire.

Enfin il est une notion qui touche à ces deux phénomènes et que je dois signaler : C'est celle de la « triboluminescence temporaire ».

Tous les corps qui cristallisent avec émission de lumière sont triboluminescents ; mais, on a remarqué que chez ces corps l'intensité de la triboluminescence décroissait plus ou moins rapidement avec le temps jusqu'au point même de s'annuler chez certain d'entre eux, d'après quelques auteurs. La même propriété a été constatée chez deux ou trois corps ne donnant pas de cristalloluminescence. Les très nombreuses observations faites à ce sujet sont peu précises et souvent contradictoires. M. Trautz, par exemple, indique que la propriété de triboluminescence disparaît en trois jours chez l'anhydride arsénieux. Gernez, au contraire, a fait des essais systématiques sur ce point et constaté qu'au

bout de trois ans des cristaux d'anhydride arsénieux préparés dans des conditions identiques, conservés les uns dans leur solution mère, les autres à sec, possédaient encore cette propriété. M. Lindener indique que le sulfate double de soude et de potasse perd sa propriété de triboluminescence au bout de deux mois. Gernez a observé la triboluminescence de cristaux de ce corps datant de soixante années. Il est à noter que Gernez nie la disparition totale de cette propriété et ne fait pas allusion à une diminution possible de l'intensité du phénomène.

Il ressort cependant de l'ensemble de ces observations trois faits qui semblent bien établis :

1° Chez les corps présentant le phénomène de cristalloluminescence, l'intensité du phénomène de triboluminescence varie suivant les conditions de cristallisation. L'intensité de ce second phénomène est d'autant plus grande que le premier s'est manifesté avec plus d'intensité au cours de la cristallisation.

2° Chez ces mêmes corps l'intensité du phénomène de triboluminescence diminue avec le temps à partir du moment où ils ont cristallisé.

3° Cet affaiblissement (ou disparition), se produit sans qu'on ait jamais constaté aucun changement dans les propriétés optiques ou dans la densité des cristaux.

Le premier fait, joint aux différences de méthodes employées pour provoquer le phénomène de triboluminescence, explique l'incohérence des résultats obtenus. Cette notion de « triboluminescence temporaire », ne peut être entièrement rejetée comme le faisait Gernez, mais elle ne saurait être généralisée. La question de savoir si elle pouvait être étendue à tous les cas de triboluminescence a une importance capitale qui n'a pas échappée aux auteurs qui ont étudié ces phénomènes. Mais, malgré le très grand nombre de corps connus comme triboluminescents, le groupe de ceux chez lesquels l'intensité de ce phénomène a paru varier avec le temps est resté extrêmement restreint.

Tels sont les principaux faits connus jusqu'à ce jour, se rapportant aux phénomènes de triboluminescence et de cristalloluminescence. Malgré les résultats peu encourageants obtenus par M. M. Burke, Wagonner, et Beals, j'ai cru devoir reprendre l'étude de la composition spectrale de la lumière émise pendant ces phénomènes et l'effectuer d'une façon aussi complète que possible en raison du double intérêt qu'elle pouvait présenter, intérêt que j'ai déjà signalé. J'ai été amené au cours de cette étude à préciser expérimentalement quelques autres points pouvant aider à déterminer la nature de ces phénomènes. C'est l'ensemble de ces recherches que je vais exposer.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Paris. Que M. Wallerant, qui a suivi et facilité ma tâche avec tant de bienveillance, veuille bien me permettre de lui exprimer ici ma respectueuse et bien vive reconnaissance.

J'adresse aussi à M. Mauguin, qui a bien voulu s'intéresser à mes recherches et me donner des conseils précieux, l'expression de ma très vive gratitude.

CHAPITRE PREMIER

Etude du phénomène de Triboluminescence

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

L'étude spectrographique de la triboluminescence est rendue difficile par le fait que l'intensité de la lumière émise est toujours très faible.

Le phénomène n'est jamais perceptible à l'œil en se plaçant à la lumière du jour. Seuls quelques corps qui, pour la plupart, sont par ailleurs phosphorescents, permettent de le percevoir dans une lumière atténuée. Avec presque tous les corps triboluminescents, le phénomène n'est perceptible que lorsque l'œil a été sensibilisé par un séjour de 15 à 20 minutes dans l'obscurité totale, et lorsque l'on brise les cristaux en restant dans cette obscurité. Dans ces dernières conditions la luminescence est souvent très nette, parfois fort vive. Elle consiste en un éclair instantané.

On devra donc faire appel à un dispositif spectrographique ayant un « rendement lumineux » aussi élevé que possible et, d'autre part, trouver le moyen de provoquer le phénomène de triboluminescence d'une façon quasi continue chez un même corps, pendant un temps aussi long qu'il sera nécessaire, et de telle façon que le point de l'espace où ce phénomène se produit reste fixe, afin de pouvoir en projeter l'image sur la fente du spectrographe.

Dispositif spectrographique

La méthode spectrographique, qui permet d'accumuler en un point d'une plaque photographique l'énergie lumineuse émise pendant un certain intervalle de temps, s'imposait. Sauf dans quelques rares cas, l'observation spectroscopique à l'œil était d'ailleurs impossible par défaut de luminosité.

Le spectrographe que j'ai utilisé était composé de la façon suivante : La lentille du collimateur était une combinaison achromatique quartz-fluorine de 2,8 centimètres de diamètre et de 20 centimètres de distance focale. La dispersion était effectuée par deux prismes de quartz, l'un de quartz droit, l'autre de quartz gauche, chacun ayant un angle de 60° et une arête de 5 centimètres de haut, la base étant un triangle équilatéral de 5 centimètres de côté. Le spectre était projeté sur la plaque photographique par une lentille simple en quartz de 5 centimètres de diamètre et de 22 centimètres de distance focale. Le pouvoir séparateur, dont dépend l'intensité du spectre obtenu, était ainsi réduit jusqu'à la limite au delà de laquelle le spectre d'un arc entre électrodes de fer eut cessé d'être lisible dans l'intervalle des longueurs d'onde $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ et $\lambda = 2000 \text{ \AA}$, en le photographiant sur une plaque « lumière sensibilité extrême »

Ce spectre occupait sur la plaque une étendue de 6 centimètres.

Un tel pouvoir séparateur eut encore été trop grand dans la plupart des cas. Il a, en général, été réduit considérablement, en donnant à la fente une ouverture bien plus grande que la normale, l'expérience ayant montré que les spectres de triboluminescence obtenus dans ces conditions pouvaient encore être aisément interprétés.

Dispositifs expérimentaux pour produire le phénomène de triboluminescence.

1. — Les premiers spectres obtenus avec le sucre l'ont été en brisant du sucre en morceaux ordinaire au moyen du

dispositif suivant (fig. 1). Une scie circulaire à métaux (C) de 25 centimètres de diamètre, montée sur l'arbre d'un moteur,

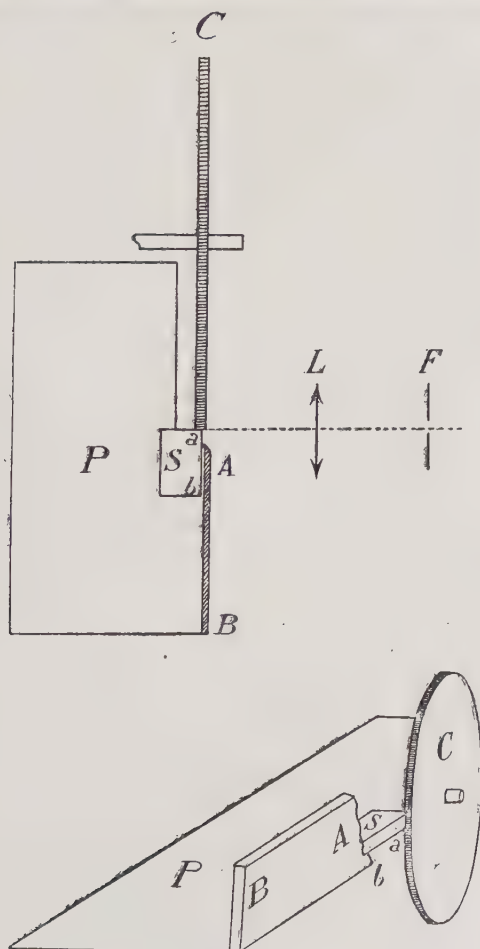


Fig. 1.

tournait très rapidement. Le petit prisme de sucre S posé par sa plus large face sur une planchette horizontale P située

à la hauteur de l'axe de la scie, était poussé contre cette dernière de façon que sa face verticale $a b$, guidée par la planchette verticale $A B$, se trouvât dans le plan de la scie. Celle-ci, épaisse d'un millimètre, enlevait sur cette face $a b$ une épaisseur de 1 à 2 millimètres. A chaque instant la rupture du sucre se faisait le long du contour de la scie sur 1 centimètre de longueur environ (l'épaisseur du morceau de sucre) et dans une zone s'étendant à 2 ou 3 millimètres du bord de la scie dans le sens $a b$. On avait en somme une zone lumineuse de 1 centimètre suivant la verticale et de 2 à 3 millimètres de large, occupant une position fixe dans l'espace et dont l'image pouvait être projetée sur la fente F du spectrographe par la lentille L .

L'usure de la face de a en b demandait environ 5 secondes pendant lesquelles l'éclairement était continu. Pour obtenir un cliché convenable, l'opération était recommencée un nombre de fois tel que la durée totale de l'éclairement fût de quatre heures. Malgré cette très longue durée un spectre d'intensité suffisante n'était obtenu qu'avec une ouverture de fente de 0,2 mm. environ et exigeait l'emploi de 4 kilogrammes de sucre.

II. — Un tel dispositif exigeait que la matière cristallisée fût sous une forme trop particulière. Dans un autre appareil, convenant à des substances diverses, la rupture des cristaux était obtenue en leur donnant une grande vitesse par entraînement dans un violent courant d'air, et en les faisant se briser sur une plaque de quartz transparente. La figure 2 donne une coupe de ce montage.

Il se compose d'un tube de verre AMBC en forme de T dont la branche verticale en M et la partie MB de la branche horizontale ont 6 millimètres de diamètre. Un tube glissé dans la branche AM réduit le diamètre de celle-ci à 4 millimètres. Par A arrive l'air d'une canalisation d'air comprimé. En M , par suite du changement brusque de diamètre, une aspiration énergique des cristaux se produit par la branche verticale. Ceux-ci, entraînés dans la branche MB y acquièrent

une grande vitesse et viennent s'écraser contre la plaque de quartz Q épaisse de 1 centimètre. L'air et les cristaux pulvérisés sont ensuite canalisés par l'enceinte circulaire en verre E , dont ils sortent par plusieurs gros tubes d'évacuation tels que e , pour se rendre dans une suite de dépoussiéreurs à chicanes.

On obtient ainsi sur la plaque Q une zone circulaire de 7 millimètres de diamètre présentant une luminosité continue et dont l'image est projetée sur la fente du spectrographe.

La violence du courant d'air, les chocs successifs des cristaux, nettoient constamment la plaque de quartz des poussières de cristaux qui pourraient y adhérer et former une couche opaque (cet inconvénient se présente immédiatement si l'on essaye d'écraser les substances contre une plaque transparente au moyen d'une meule, par exemple).

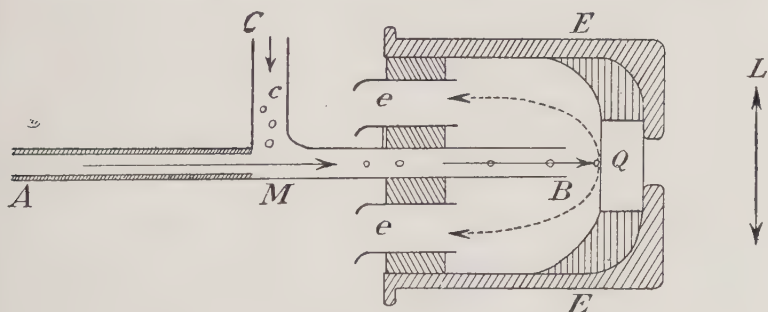


Fig. 2.

Ce dispositif exige que les cristaux aient été tamisés de façon à n'avoir que 4 millimètres au maximum comme plus grande dimension, après un concassage préalable si cela est nécessaire.

L'éclat de la zone lumineuse est bien plus élevé que celui obtenu avec le premier dispositif, du fait que le volume des cristaux brisés par unité de temps est plus grand et que chacun d'eux l'est plus finement.

Avec du sucre cristallisé ordinaire on obtient en 30 minutes un spectre aussi intense que celui obtenu en 4 heures avec

le premier dispositif, la quantité de sucre utilisée étant de 2 kilogrammes.

On pourrait craindre qu'avec ce dispositif il se produise par frottement des cristaux contre l'air ou la plaque de quartz des effets d'électrisation suffisamment intenses pour donner lieu à des décharges lumineuses par effluve dans l'air. Et ceci d'autant plus que le spectre d'une telle effluve a été retrouvé dans tous les spectres de triboluminescence obtenus.

Mais cette objection doit être écartée. De tels effets d'électrisation auraient dû être d'intensité maximum avec des corps excellents diélectriques comme le soufre et le chlorure de sodium.

En effet, avec ces corps et avec eux seulement, en certains points des tubes d'évacuation des poussières, ils se manifestaient par des aigrettes assez vives. Mais avec le soufre, qui n'est pas triboluminescent, aucune lumière ne se manifestait cependant sur la plaque de quartz. Avec le chlorure de sodium le phénomène de triboluminescence était à peine visible et a été de beaucoup le plus faible de tous ceux étudiés.

Pour tous les corps qui, en assez grand nombre, ont été essayés en vue de constater s'ils présentaient ou non un phénomène de triboluminescence, il y a toujours eu identité de résultat lorsqu'on brisait le cristal avec ce dispositif, ou par tout autre procédé.

De plus, il est à noter que les spectres de triboluminescence du sucre obtenus avec ce dispositif et avec le dispositif à scie sont identiques.

III. — Un tel dispositif n'a pu toutefois être employé qu'avec des cristaux dont la dureté est notablement inférieure à celle du quartz. En faisant passer, par exemple, dans cet appareil, du quartz sous forme de sable, la plaque de quartz Q est percée en 30 secondes.

Pour les cristaux durs le même principe de la projection par air comprimé a été utilisé, mais on a substitué à l'obstacle

de quartz un obstacle en acier *a* (fig. 3) que l'on remplaçait dès qu'il était trop creusé. La lumière produite au point d'impact était reprise latéralement par une lentille *L* de la façon indiquée schématiquement par la figure. La lentille était protégée des éclats par une plaque en quartz *Q* protégée elle-même des poussières par un courant d'air envoyé dans le tube *T*.

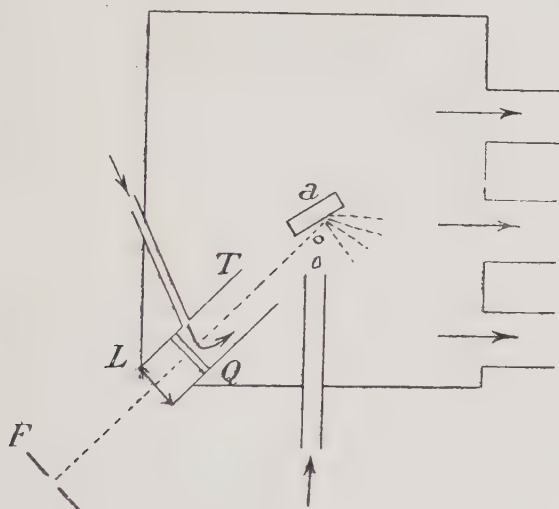


Fig. 3,

La dureté de la fluorine est la limite qui n'a pu être dépassée avec ce montage :

Avec des corps très durs, (quartz par exemple), il se produisait un arrachement très rapide des particules du métal, et une incandescence de celles-ci qui troublait le phénomène de triboluminescence.

— Ces trois dispositifs sont ceux qui ont été le plus souvent utilisés.

DESCRIPTION DES SPECTRES SPECTRES DE TRIBOLUMINESCENCE « PURE »

Spectre de triboluminescence du saccharose. — Les cristaux de saccharose appartiennent à une classe hémiedrique du système monoclinique. Ils sont pyroélectriques.

Une dizaine de spectres de la luminescence émise par ce corps ont été obtenus avec l'un ou l'autre des dispositifs décrits. Ces spectres sont tous semblables.

On peut voir sur la planche ci-jointe la reproduction d'un spectre obtenu avec le dispositif à soufflerie en utilisant une fente de 10^{mm} , 2 de large, et 5 kg de sucre, le temps de pose étant de 1 heure 30.

Le spectre de comparaison utilisé est le spectre d'un tube de Plücker à Azote, obtenu avec une fente fine.

Les parois du tube étant en verre, ce spectre est limité du côté des courtes longueurs d'onde aux environs de la longueur d'onde $\lambda = 3100 \text{ \AA}$. Au-dessus de cette valeur, et compte tenu du décalage des têtes de bandes provenant de l'ouverture de la fente, on constate que toutes les bandes du spectre de triboluminescence coïncident avec une bande du spectre de l'azote, et que les intensités relatives de ces bandes sont sensiblement les mêmes dans les deux spectres.

Dans son ensemble le spectre de triboluminescence du sucre apparaît immédiatement comme étant le spectre de bandes de l'azote.

Sur l'original on constate, dans la région des plus courtes longueurs d'onde, la présence de certaines bandes qui correspondent à celles de la vapeur d'eau, et de quatre bandes faibles dont il ne m'a pas été possible de déterminer l'origine.

Le tableau ci-dessous montrera de façon précise comment ce spectre est constitué.

Il a été établi de la façon suivante :

Une courbe de dispersion du spectrographe ayant été construite en repérant le spectre de l'arc au fer par rapport à une échelle arbitraire, toutes les bandes du spectre de triboluminescence ont été repérées par rapport à cette même échelle et reportées sur la courbe de dispersion. La tête de bande $\lambda = 3371$ appartenant visiblement au spectre de l'azote a servi de point de départ, et cette longueur d'onde a été attribuée à l'arête effectivement perçue pour cette bande sur le spectre de triboluminescence.

Autrement dit, l'ensemble de ce dernier spectre a été déplacé par rapport au spectre de référence, dans le sens des courtes longueurs d'ondes, de la quantité dont la tête de bande $\lambda = 3371$ avait été déplacée par rapport au spectre de référence dans le sens des grandes longueurs d'ondes du fait de l'ouverture plus large et dissymétrique de la fente. En supposant négligeables les variations de largeur de l'image de la fente avec la longueur d'onde, et du fait que les têtes de bandes de l'azote sont toutes intenses et nettes du côté des grandes longueurs d'ondes, on doit ainsi obtenir une détermination assez précise de ces têtes de bandes.

A partir de cette arête nette, chaque bande s'étale du côté des courtes longueurs d'ondes sur un certain domaine dont la limite dans ce sens est imprécise de par la structure même de la bande.

Il est néanmoins utile de la noter.

Chaque bande sera ainsi caractérisée par deux nombres :

Le premier donne la longueur d'onde de chaque tête de bande, déterminée de la façon ci-dessus indiquée.

Le second donne la limite inférieure du domaine de longueurs d'ondes (déterminée directement par rapport au spectre de référence) sur lequel s'étend l'image de cette bande.

Ces deux nombres sont donnés pour chaque bande dans la première colonne.

La seconde colonne donne les longueurs d'ondes de toute

les têtes de bandes de l'azote appartenant au 2^e groupe positif, telles qu'on les trouve dans les tables de spectroscopie, jusqu'à 5000 Å. limite de sensibilité de la plaque.

La troisième colonne donne les longueurs d'ondes des têtes de bandes du 3^e groupe positif de l'Azote.

La quatrième colonne donne les longueurs d'ondes des têtes de bandes du groupe négatif de l'Azote.

La cinquième les longueurs d'onde des têtes de bandes de la vapeur d'eau.

Des 45 bandes observées sur le spectre de triboluminescence, 33 peuvent être identifiées à des bandes du 2^e groupe positif de l'azote dont il manque les bandes $\lambda = 4344$, $\lambda = 3004$, $\lambda = 3469$. Mais celles-ci sont en général les plus faibles de ce groupe.

Une bande intense peut être identifiée à la bande $\lambda = 3914$ du groupe négatif de l'azote, qui est la bande caractéristique de ce groupe par son intensité. Les bandes $\lambda = 4281$ et $\lambda = 4709$ qui sont les plus intenses du groupe négatif après celle-ci manquent.

Deux bandes peuvent être identifiées à deux bandes du 3^e groupe positif de l'azote.

Quatre bandes peuvent être identifiées à des bandes de la vapeur d'eau, en particulier à la bande $\lambda = 3090$ qui est la plus intense. Les 5 autres bandes que peut donner ce corps par effluve dans un gaz humide à basse pression peuvent se confondre avec des bandes du spectre de l'azote.

Cette superposition se produit fort probablement pour la bande notée $\lambda = 2815$ avec les bandes $\lambda = 2814$ et $\lambda = 2810$ de l'azote, l'intensité de cette bande étant anormalement forte.

Enfin les quatre bandes 2930, 3180, 3245, 3285, faibles mais nettement perceptibles, restent sans attribution.

En résumé, ce spectre correspond fort bien à celui obtenu par effluve électrique dans l'azote ou dans l'air humide. Il doit être considéré comme ayant cette origine. Rien ne permet de préciser la pression du gaz dans lequel il est

I	II	III	IV	V	
Spectre de triboluminescence	Azote 2 ^e groupe positif	Azote 3 ^e groupe positif	Azote groupe négatif	Vapeur d'eau	
{ 4 825	4 814				très faible
{ 4 810					
{ 4 730	4 722				faible
{ 4 720					
{ 4 660	4 665		4 709		
{ 4 650	4 648		4 653		faible
{ 4 575	4 573		4 601		
{ 4 560					
			4 555		
			4 516		
{ 4 495	4 489				
{ 4 480					
{ 4 420	4 416				
{ 4 405					
{ 4 360	4 357				
{ 4 345	4 344				
			4 281		
{ 4 270	4 269				
{ 4 240					
{ 4 200	4 201		4 239		
{ 4 185			4 203		
{ 4 140	4 141				
{ 4 125					
4 090	4 094				
{ 4 060	4 058				très faible
{ 4 040					
{ 4 000	3 998				
{ 3 970					
{ 3 940	3 942				
{ 3 930					

I	II	III	IV	V	
Spectre de triboluminescence	Azote 2 ^e groupe positif	Azote 3 ^e groupe positif	Azote groupe négatif	Vapeur d'eau	
{ 3 920	3 894		3 914		{ groupe le plus intense
{ 3 845	3 857		3 883		
{ 3 802	3 805				
{ 3 790					
{ 3 755	3 755				
{ 3 735					
{ 3 715	3 710				
{ 3 695					
{ 3 670	3 671				
{ 3 650	3 642				
			3 581		
{ 3 578	3 577		3 563		
{ 3 550			3 548		
{ 3 535	3 536				
{ 3 515					
{ 3 495	3 500				
{ 3 485					
	3 469			3 470	
{ 3 450	3 446			3 448	
{ 3 440					
{ 3 371	3 371				
{ 3 360					
{ 3 335	3 338				
{ 3 315					
{ 3 305	3 309				
			3 298		
{ 3 285	3 285				
{ 3 255	3 267				

I	II	III	IV	V	
Spectre de triboluminescence	Azote 2 ^e groupe positif	Azote 3 ^e groupe positif	Azote groupe négatif	Vapeur d'eau	
{ 3 245					
{ 3 235					
3 180					
{ 3 160	3 160				
{ 3 150				3 150	
{ 3 140	3 135				
{ 3 130				3 130	
{ 3 110	3 115				
{ 3 100					
{ 3 080				3 090	
{ 3 070				3 060	
{ 3 025					
{ 3 010					
	3 004	3 007			
{ 2 980	2 976				
{ 2 965	2 962				
{ 2 955	2 953				
{ 2 950					
{ 2 938					
{ 2 930					
{ 2 925					
2 898		2 896		2 895	
2 880				2 885	à peine visible
{ 2 860		2 857			
{ 2 850					
2 830				2 830	très faible
2 820	2 820				faible
{ 2 815	2 814	2 810		2 815	forte
{ 2 805					
2 760		2 762			à peine visible
2 680		2 679			»

émis. On peut toutefois dire qu'elle est très probablement supérieure à 1 millimètre de mercure et vraisemblablement inférieure à 2 centimètres.

Les quatre bandes non identifiées se retrouvent, comme on le verra plus loin, sur des spectres obtenus avec d'autres corps. Elles appartiennent donc probablement à un élément de l'atmosphère gazeuse dans laquelle se produit l'effluve.

Dans la partie visible du spectre et dans l'ultra violet aucun des éléments constituant le saccharose ne se révèle comme émettant des radiations.

Spectre de triboluminescence de l'acide tartrique.

Les cristaux d'acide tartrique droit $C^4O^6H^4$ appartiennent au même groupe de symétrie que les cristaux de saccharose. Ils sont donc pyroélectriques. Ces deux corps diffèrent en ce que les solutions de l'un sont ionisées alors que celles de l'autre ne le sont pas. Brisés, les cristaux d'acide tartrique donnent une luminescence bleuâtre assez vive.

Le spectre de cette luminescence a été obtenu en utilisant le dispositif à air comprimé précédemment décrit.

Durée de pose effective : 4 h. — Quantité de matière employée : 6 kilogrammes.

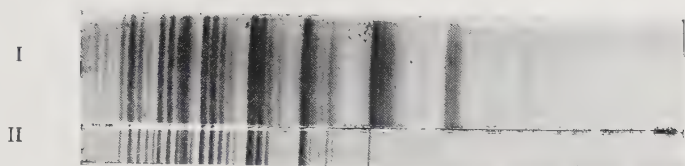
On dénombre 26 bandes correspondant aux bandes de l'azote, de longueurs d'onde :

2814	3115	3309	3577	3805	3998	4249
2820	3135	3338	3671	3857	4058	4357
2955	3160	3371	3710	3914	4141	
2976	3285	3446	3755	3942	4202	

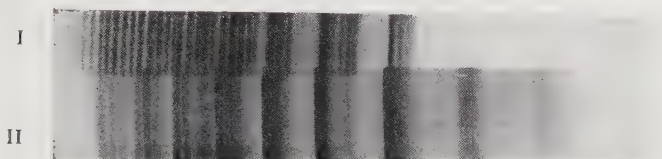
Et l'on retrouve la bande $\lambda = 3025$ non identifiée précédemment.

Ce spectre est semblable à celui obtenu avec le sucre, mais, comme il est moins intense dans l'ensemble, un bon nombre de bandes faibles ont disparu.

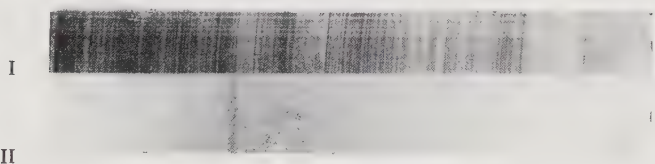
Il est dû également à une effluve électrique dans une atmosphère contenant de l'azote.



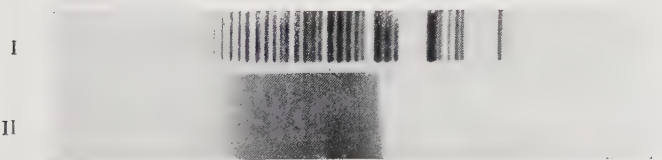
I. — Spectre de triboluminescence du saccharose.
 II. — Spectre de référence — Az —



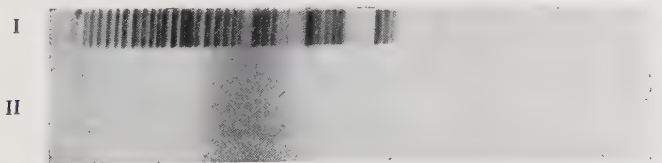
I. — Spectre de référence — Az —
 II. — Spectre de triboluminescence du chlorhydrate d'Aniline.



I. — Spectre de référence — Fe —
 II. — Spectre de triboluminescence de la Fluorine.



I. — Spectre de référence — Az —
 II. — Spectre de triboluminescence du sulfate de cinchonine.



I. — Spectre de référence — Az —
 II. — Spectre de cristalloluminescence du chlorure de sodium.

Spectre de triboluminescence des cristaux ayant un centre de symétrie.

Les résultats précédents, obtenus avec des corps pyroélectriques, conduisant à attribuer au phénomène de triboluminescence une cause de nature électrique, il convenait de rechercher si cette cause restait la même chez les cristaux qui ne sont ni piézoélectriques ni pyroélectriques. Voici quels furent les essais effectués dans ce sens et les résultats obtenus.

Spectre de triboluminescence du chlorure de sodium. — Le chlorure de sodium cristallise avec la symétrie complète du cube.

Le sel gemme très pur ou impur donne une triboluminescence bleuâtre très faible lorsqu'on l'écrase avec une plaque de verre. Cette triboluminescence est plus intense avec certains échantillons de chlorure de sodium cristallisé après fusion.

Le spectre de cette luminescence a été obtenu avec le dispositif à soufflerie en utilisant du sel gemme de pureté moyenne. La quantité employée a été de 25 kilogrammes. — En raison de la très faible intensité du phénomène la durée de pose effective a été d'environ 8 heures.

Le spectre obtenu se compose de sept bandes, d'intensité très faible, toutes assimilables à des bandes du second spectre positif de l'azote, et dont les longueurs d'onde sont :

3460, 3374, 3536, 3577, 3710, 3755, 3805.

Le spectre de triboluminescence du chlorure de sodium est donc du également à une effluve électrique se produisant dans une atmosphère d'azote.

Mais le phénomène est beaucoup plus faible que dans les cas étudiés précédemment.

Spectre de triboluminescence du sulfate de cuivre. — Le sulfate de cuivre SO_4Cu , $5\text{H}_2\text{O}$ cristallise avec la symétrie

du système triclinique. Ces cristaux donnent une triboluminescence bleuâtre faible.

Un spectre en a été obtenu par le dispositif à soufflerie, en utilisant 25 kilogrammes de ce corps, et en posant 10 heures. Il se compose de 17 bandes, toutes assimilables à des bandes du spectre de l'azote, de longueur d'ondes :

2976	3160	3536	3755	3998	4269
3115	3285	3577	3805	4058	4357
3135	3371	3710	3914	4201	

Spectre de triboluminescence du sulfate de cadmium. —

Le sulfate de cadmium cristallisé, $\text{SO}_4\text{Cd} \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ possède la symétrie complète du système monoclinique.

Les cristaux de ce corps donnent une triboluminescence bleuâtre faible.

Le spectre en a été obtenu par le dispositif à soufflerie, en utilisant 5 kilogrammes de sulfate de cadmium, avec une pose de 4 heures. Il se compose de 4 bandes faibles dont les longueurs d'onde de tête correspondent à celles des quatre bandes les plus intenses du spectre de l'azote.

3371	3578	3755	3805
------	------	------	------

Spectre de triboluminescence du chlorate de baryum. —

Les cristaux de ce corps possèdent la symétrie complète du système monoclinique.

Lorsqu'ils sont récemment préparés ils donnent une triboluminescence très vive bleu-violet. Avec le temps l'intensité du phénomène s'affaiblit.

Un spectre de cette triboluminescence a été obtenu en utilisant 3 kilogrammes de ce corps. Il se compose de 21 bandes correspondant aux bandes du spectre de l'azote ayant pour longueur d'ondes de tête.

2976	3285	3671	3914	4201	4573
3115	3372	3710	3998	4269	
3135	3536	3755	4058	4357	
3160	3577	3805	4141	4489	

Spectre de triboluminescence du chlorhydrate d'aniline. — Ce corps cristallise avec la symétrie complète du système monoclinique.

Les cristaux obtenus sans précautions spéciales sont opaques et feuilletés suivant le plan de clivage (101) très facile.

Ils donnent une très vive triboluminescence violette au moins aussi intense que celle du saccharose et dont un spectre a été obtenu en utilisant 2 kg. 500 de ce corps.

Une reproduction de la photographie de ce spectre est jointe à cet exposé.

Il se compose de 36 bandes assimilables aux bandes suivantes de l'azote.

2638	2976	3338	3671	3997	4489
2679	3115	3371	3710	4058	4573
2762	3135	3446	3755	4141	4665
2814	3160	3500	3805	4201	4733
2820	3285	3536	3894	4269	4814
2857	3309	3577	3914	4357	4917

De plus, on retrouve deux bandes $\lambda = 3025$ et 3080 existant également dans le spectre obtenu avec le sucre, dont l'une a été assimilée à une bande de la vapeur d'eau et l'autre est restée sans affectation.

En résumé, on peut donc conclure que même avec des cristaux dont la symétrie est incompatible avec la possibilité des phénomènes de pyroélectricité et de piézoélectricité par compression homogène, le phénomène de triboluminescence est dû à une effluve électrique.

La nature du phénomène est la même, que le cristal ait ou non un centre de symétrie. Elle est indépendante du degré de symétrie du cristal.

TRIBOLUMINESCENCE ACCOMPAGNÉE DE PHÉNOMÈNES SECONDAIRES.

Les corps étudiés précédemment, bien qu'ils aient été

choisis aussi différents que possible par leurs propriétés physiques ou leur composition chimique, ont tous donné le même résultat.

Mais ils ont tous en commun la propriété de donner une triboluminescence de couleur bleue ou d'un bleu-violet, de la couleur d'une étincelle dans l'air.

Un certain nombre de corps donnant des couleurs différentes, il y avait lieu de rechercher par l'observation spectrographique, quelle différence dans la nature du phénomène dénotait ce fait.

Spectre de triboluminescence du nitrate d'urane. — Ce corps donne des cristaux de composition $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui possèdent la symétrie complète du système orthorhombique. Ils sont d'une couleur jaune verdâtre et donnent une fluorescence très brillante qui a cette même couleur. Brisés ils donnent un éclair très vif et tout le cristal apparaît coloré en jaune vert.

Un spectre de cette luminescence a été obtenu en brisant 3 kg de ce corps avec le dispositif à soufflerie. La plaque photographique « Lumière, étiquette mauve, » ordinairement utilisée, avait été coupée au point correspondant à la longueur d'onde $\lambda = 450$ et remplacée, dans la partie correspondant à des longueurs d'onde plus grandes que celle-ci, par une plaque orthochromatique sensible au jaune et au vert.

Sur la plaque sensible ordinaire on obtint 5 bandes faibles correspondant aux plus fortes bandes de l'azote, de longueurs d'onde :

3371 3536 3577 3755 3805

La partie de la plaque sensible au jaune et au vert ne donna rien.

L'émission de lumière de cette dernière sorte était pourtant intense, et put être observée directement à l'œil en remplaçant le dispositif photographique du spectroscopie par une lunette. On constata alors l'émission de quatre

bandes dans le vert qui correspondent aux 4 bandes de fluorescence bien connues du nitrate d'urane.

On peut donc conclure que le phénomène de triboluminescence est au fond le même avec ce corps qu'avec les précédents :

Lorsqu'on brise un cristal de nitrate d'urane il se produit une effluve dans l'azote, mais l'énergie lumineuse ainsi produite est en grande partie absorbée par le cristal et restituée sous forme de phosphorescence.

Spectre de triboluminescence de la fluorine. — Les cristaux de fluorine CaF_2 sont en général colorés et phosphorescents sous l'action de la lumière ultra-violette. Ils sont aussi en général vivement thermoluminescents.

Ces deux derniers phénomènes donnent dans la plupart des cas une luminescence de teinte bleu-verdâtre.

Brisés, ces cristaux manifestent une triboluminescence de la même teinte. Frottés par un disque de carborundum tournant très vite, ils laissent sur celui-ci une trace brillante qui, si le disque tourne suffisamment vite, forme un cercle lumineux complet dû à la phosphorescence ou à la thermoluminescence des poussières adhérentes.

Un spectre de triboluminescence a été obtenu avec 6 kg de fluorine, provenant du gisement de la Roche-Cornet, constituée par un individu minéral pur, mais colorée en vert ou en violet.

On a utilisé le dispositif à soufflerie précédemment décrit.

Le spectre obtenu se compose de 7 bandes, assimilables aux bandes de l'azote ayant pour longueurs d'onde :

3135 3160 3371 3536 3577 3755 3805

A ces bandes s'ajoute un spectre continu, ayant un commencement brusque vers la tête de bande 3577, d'intensité croissante jusqu'aux environs de la longueur d'onde 3250, puis régulièrement décroissante, et cessant d'être perceptible aux environs de la longueur d'onde 2500.

Ce spectre continu ne semble pas pouvoir être attribué

à la phosphorescence de la fluorine sous l'action des rayons ultra-violet, ni à la thermoluminescence de ce corps. Il est dû vraisemblablement à l'excitation d'un autre gaz que l'azote. (Voir ci-dessous page 50).

Hors ce dernier point le phénomène de triboluminescence de la fluorine est de même nature que celui donné par le nitrate d'urane. Il y a émission de bandes violettes et ultra-violettes de l'azote qui excitent la phosphorescence de la fluorine donnant ainsi la teinte verdâtre différente de celle obtenue dans les cas envisagés au précédent chapitre. Cette phosphorescence n'est pas toutefois suffisamment intense pour apparaître sur la plaque photographique ou être perçue par l'œil au spectroscope.

Triboluminescence de différents corps phosphorescents. — L'acétate d'urane, les platinocyanure de baryum, de calcium, de magnésium sont également phosphorescents, et donnent une triboluminescence vive de la même couleur que leur phosphorescence.

Il est extrêmement vraisemblable que ces corps se comportent comme nous venons de le voir pour le nitrate d'urane et la fluorine. Je n'ai pu obtenir le spectre de leur triboluminescence mais l'émission de radiations ultra-violettes, étrangères à la phosphorescence est démontrée par l'expérience suivante :

On superpose à une plaque photographique un verre de Wood et l'on écrase sur ce verre un cristal de l'un des corps considérés.

Le verre de Wood, (verre contenant divers oxydes métalliques) est un écran très opaque à toute radiation du spectre visible et d'une excellente transparence pour les radiations du début de l'ultra-violet.

Il interceptera donc toutes les radiations provenant de la phosphorescence de ces corps et laissera passer au contraire quelques bandes intenses du spectre de l'azote, si celui-ci est émis, qui pourront impressionner la plaque photographi-

que. J'ai constaté une telle impression sur la plaque avec chacun des corps cités, dont il suffit de briser une petite quantité (0 gr 5 à 1 gr).

Triboluminescence du sulfure de zinc. — Le sulfure de zinc préparé au laboratoire, contenant des traces de manganèse, de cuivre, ou autres « phosphorogènes » et cristallisé vraisemblablement à l'état de wurtzite est un corps très vivement phosphorescent et triboluminescent.

La couleur de la phosphorescence varie avec le phosphorogène (rouge, jaune, vert...) et la couleur de la triboluminescence suit les mêmes variations.

Il existe certains échantillons de sulfure de zinc naturel impur qui possèdent ces propriétés au même degré (Blendes triboluminescentes et wurtzite).

La blende très pure n'est que très faiblement phosphorescente. Elle manifeste une triboluminescence nette, quoique faible, de la même teinte bleu-violet que les corps envisagés au précédent chapitre.

Plusieurs auteurs, ont choisi ces sulfures de zinc pour étudier le phénomène de triboluminescence, en raison de la grande intensité avec laquelle ils le présentent. Comme je l'ai déjà signalé, M. Waggonner a étudié le spectre de triboluminescence donné par le sulfure de zinc contenant du manganèse, M. Beals a photographié celui donné par la wurtzite. Ces deux spectres ont été trouvés continus, limités au domaine du spectre visible, très faibles dans le violet, ayant leur maximum dans le jaune.

Le premier, observé à l'œil dans un spectroscope de Hilger, était identique au spectre de phosphorescence de l'échantillon ; mais on ne peut conclure des expériences de M. Waggoner, étant données les conditions d'observation, que le spectre de l'azote ne soit pas émis par le sulfure de zinc, comme il l'est par les autres corps. J'ai en effet constaté que, même au degré d'intensité où il est émis par le sucre, ce spectre ne peut être perçu par l'œil avec un spectroscope de Hilger.

Je ferai la même remarque au sujet de l'expérience sur la wurtzite due à M. Beals, qui paraît avoir utilisé un spectrographe à assez grand pouvoir séparateur.

Le fait que la Blende pure, très faiblement phosphorescente donne une triboluminescence bleu-violet, permettrait au contraire de penser qu'il y a émission du spectre de l'azote avec ces produits phosphorescents.

Par contre je n'ai pu constater aucune triboluminescence avec des cristaux de wurtzite très pure (wurtzite de synthèse de Hautefeuille) de 1 à 2^{mm} de grosseur, ne présentant également aucune phosphorescence sous l'action de la lumière ultra-violette.

De plus, les sulfures de zinc phosphorescents ne m'ont donné, à l'écran de Wood, aucune impression sur la plaque photographique, malgré leur très vive triboluminescence.

Enfin, même en envisageant la production d'une effluve dans l'air excitant la phosphorescence, il semble qu'il y aurait disproportion très grande entre l'intensité de la lumière excitatrice et l'intensité de la lumière de phosphorescence excitée, cette dernière étant émise à la rupture avec un éclat très vif.

Il se pourrait donc que ces corps émettent sous forme de triboluminescence uniquement le spectre de phosphorescence.

Triboluminescence des corps très durs

D'autres corps donnent des couleurs de triboluminescence jaunes ou rouges, qui ne sont cependant pas phosphorescents. Ce sont en général des corps très durs. Tels sont le quartz, l'orthose, plusieurs autres silicates, le corindon... etc.

La couleur de cette luminescence varie d'ailleurs avec le procédé employé pour briser le cristal. Si l'on use du quartz sur une meule de carborundum, on aperçoit des stries lumineuses d'un éclat très vif et d'un blanc jaunâtre. Le

bloc de quartz diffuse cette lumière et apparaît coloré en jaune pâle.

Si l'on prend au contraire une baguette de quartz, longue et peu épaisse (4 à 5 mm.) on peut aisément la rompre et l'on observe un éclair bleu violet, d'une couleur et d'une intensité tout à fait comparables à celles des corps triboluminescents précédemment étudiés. Cette différence de coloration a été également constatée par M. Imhof suivant que l'on brise du quartz à la température ordinaire, ou à la température de -80°C .

Si l'on use du quartz à la meule, en plaçant l'ensemble dans l'eau, l'éclat des stries est beaucoup moins vif; elles paraissent d'un blanc plus ou moins bleuté.

Ces phénomènes se produisent identiquement avec l'orthose adulaire.

Si l'on prend de la silice vitreuse transparente, en la meulant, ou en frottant énergiquement deux morceaux de ce corps l'un contre l'autre, on obtient une lumière jaune pâle comme celle donnée par le quartz dans les mêmes conditions. Mais si l'on brise simplement une baguette de silice vitreuse on n'observe aucune lumière.

Tout récemment M. Beals a effectué l'analyse spectrale de la lumière émise par un tube de silice vitreuse frottant contre un obstacle de même nature. Le spectre obtenu avec un spectrographe en quartz sur plaque panchromatique s'est montré continu, couvrant tout le domaine du spectre visible et limité vers le violet aux environs de la longueur d'onde $\lambda = 4030$.

M. Beals interprète la luminescence ainsi produite, par une théorie analogue à celle donnée par M. Imhof (théorie signalée ci-dessus page 9) et considère ce cas de triboluminescence comme distinct de celui produit par le sucre, par exemple.

Il m'a semblé que l'explication la plus satisfaisante de ces phénomènes était au contraire d'admettre que le quartz présentait un phénomène de triboluminescence absolu-

ment analogue à celui donné par le sucre, mais qui pourrait se compliquer d'un phénomène lumineux secondaire d'ordre calorifique, le travail d'arrachement pouvant porter des particules à une température suffisante pour qu'elles soient lumineuses.

Le premier phénomène se manifesterait isolément par rupture simple (non compliquée de frottement) du quartz cristallisé, et ferait défaut avec la silice vitreuse.

Le second, apparaissant lorsqu'il y a frottement, pourrait se superposer au premier avec le quartz et existerait seul avec la silice vitreuse.

Spectre de triboluminescence du quartz. — On ne peut songer à établir par l'analyse spectrale que le spectre continu obtenu par triboluminescence du quartz est d'ordre calorifique, mais les observations qui précèdent rendent cette idée fort vraisemblable.

Par contre, l'analyse spectrale doit permettre d'établir si le quartz émet également par rupture un spectre discontinu comme le font les autre corps triboluminescents.

Le spectre continu ne s'étend pas dans l'ultra-violet, et il ne gênera en rien l'observation des bandes qui pourraient apparaître dans cette dernière région.

Mais il conviendra d'effectuer un spectrogramme avec une pose très prolongée, permettant de se rapprocher, au point de vue de la quantité de matière brisée, des conditions dans lesquelles les précédents spectres de triboluminescence ont été obtenus, sans s'inquiéter de l'éclat apparent très vif de la triboluminescence, qui est dû au phénomène calorifique.

J'ai obtenu une photographie du spectre de triboluminescence du quartz, en usant avec une meule de carborundum un bloc de ce corps dont l'une des faces était plane et polie et permettait ainsi de projeter l'image des stries lumineuses sur la fente du spectrographe.

Le temps de pose a été de 5 heures, alors qu'une dizaine de minutes eussent permis d'obtenir une photographie

suffisamment intense du spectre continu déjà observé par M. Beals.

Le spectre a été photographié sur une plaque « Lumière sensibilité extrême » dont la sensibilité est limitée du côté des grandes longueurs d'ondes aux environs de la radiation $\lambda = 4800$.

Il se compose d'un spectre continu assez intense de $\lambda = 4800$ à $\lambda = 4300$

puis faible de $\lambda = 4300$ à $\lambda = 3200$

Dans cette dernière région, on observe, se détachant très faiblement sur le fond continu, 4 bandes de l'azote de longueurs d'onde :

4357 4269 3805 3371

Ainsi avec ce corps comme avec les précédents, la rupture donne lieu à une effluve électrique.

Mais il s'ajoute à ce phénomène un effet lumineux dû à la chaleur de frottement.

Spectre de l'orthose. — Le spectre de ce corps obtenu de la même façon que le précédent, mais avec une pose moins prolongée, a donné uniquement un spectre continu identique, par le domaine qu'il occupe et la répartition de l'intensité, à celui donné par le quartz.

L'identité de ces deux spectres continus rend encore plus probable le fait qu'ils correspondent à un phénomène caractéristique de la dureté commune à ces deux corps, indépendant de leur constitution chimique.

L'orthose donnant par rupture simple $\frac{1}{4}$ un éclair très nettement bleu-violet, il est probable que ce corps, comme le quartz, donne une effluve à la rupture.

En résumé. — En appelant triboluminescence la lumière qui se produit lorsqu'on sépare simplement deux parties d'un corps solide, les corps que je viens d'envisager ne paraissent pas présenter un phénomène de triboluminescence de nature différente de celui observé avec les corps précédents.

Avec des corps très durs, s'il y a frottement, un phénomène secondaire d'ordre calorifique peut se produire.

Ce phénomène secondaire peut apparaître seul avec la silice vitreuse et avec le corindon, par exemple, qui ne donnent pas de lumière à la rupture simple. Ces derniers corps ne sont pas triboluminescents au sens défini ci-dessus.

RELATIONS DU PHÉNOMÈNE AVEC LE MILIEU EXTÉRIEUR AU CRISTAL

De nombreux faits d'observation semblent prouver que le phénomène de triboluminescence produit par un cristal est indépendant du milieu extérieur dans lequel est placé celui-ci.

Plusieurs auteurs ont signalé que la couleur de la luminescence et l'intensité du phénomène restaient les mêmes lorsqu'on brisait le cristal dans l'air ou dans un gaz différent.

Bien plus, l'aspect du phénomène restait le même, en brisant le cristal alors qu'il était immergé dans des liquides divers ; et ceci pour différents corps. De là, l'affirmation d'une indépendance complète du phénomène vis-à-vis du milieu extérieur.

Bien qu'ayant eu fréquemment l'occasion de constater ces faits, la question ne me parut cependant point résolue.

En effet, si avec bon nombre de corps les indications précédentes se vérifient, je constatai qu'avec quelques autres, le sulfate de cinchonine, le chlorhydrate de cinchonine, l'acide hippurique, il en va autrement. Ces corps, très vivement triboluminescents dans l'air, ne le sont pas si on les brise au sein de la solution où ils ont cristallisé.

D'autre part, il était simple d'admettre, dans les conclusions précédentes, que l'effluve produisant la luminescence s'effectuait au sein de l'air pénétrant dans la fracture du cristal. Mais ce qui vient d'être signalé oblige à penser que cette effluve se produit dans une atmosphère fournie par le cris-

tal lui-même, préalablement incluse dans celui-ci, même dans les cristaux de quartz limpide par exemple, à moins d'admettre que malgré l'identité d'apparence, la nature du phénomène n'est plus la même dans le cas où le cristal est immergé. — Et ce fait méritait confirmation directe, ce que j'ai tenté d'établir par les expériences suivantes :

Triboluminescence du saccharose dans le vide. — Des cristaux homogènes, limpides, de saccharose, ont été placés dans un tube qui a été scellé après y avoir fait le vide poussé aussi loin que le permet une trompe à diffusion de vapeur de mercure. En agitant le tube, les cristaux se brisent contre les parois, en donnant le phénomène de triboluminescence avec une intensité qui paraît plus faible qu'en opérant dans l'air.

Des morceaux de sucre ordinaire, placés dans un récipient où l'on fait un vide progressif, et brisés à divers intervalles de temps par agitation du récipient, donnent une triboluminescence qui paraît nettement plus intense lorsque la pression de l'air descend aux environs de 2 millimètres. de mercure. La zone lumineuse forme une auréole beaucoup plus large autour du point de rupture.

Une brusque compression ou décompression de l'air, en restant toutefois à une pression inférieure à quelques centimètres de mercure, produit dans le récipient une vive triboluminescence des poussières de sucre adhérentes aux parois ou flottant dans l'air.

Il semble donc que, si le phénomène de triboluminescence peut se produire dans le vide, il n'est pas complètement indépendant de l'atmosphère extérieure.

Il se peut que l'effluve se produise à la fois dans l'atmosphère extérieure et dans l'atmosphère provenant du cristal.

Pour le vérifier, il convenait d'obtenir le spectre de triboluminescence dans une autre atmosphère que l'azote, et le spectre de triboluminescence dans le vide ou sous un liquide.

Spectre de triboluminescence sous l'eau du saccharose. — Ce spectre a été obtenu avec le dispositif suivant :

Le sucre en petits cristaux est écrasé entre une meule en acier de 6 centimètres de diamètre et de 1 centimètre d'épaisseur, et un bloc de verre dont une des faces est cylindrique (le rayon étant de 10 centimètres) et l'autre plane, comme le montre le schéma ci-contre (fig. 4).

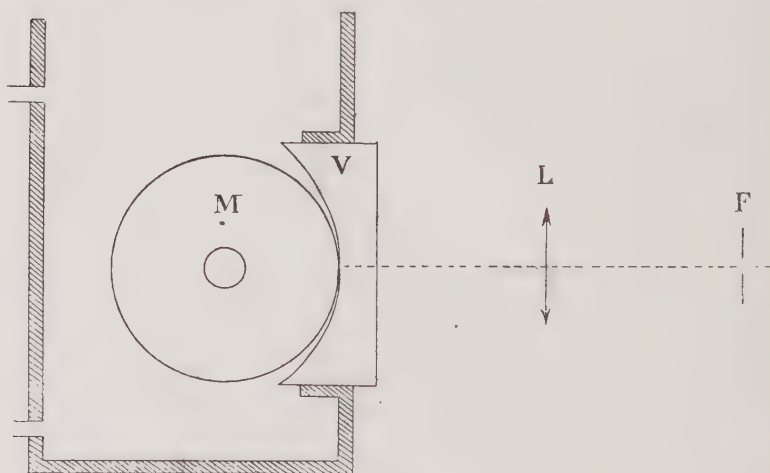


Fig. 4.

Le disque M est placé dans une cuve métallique en forme de parallélépipède rectangle dont la face antérieure porte le bloc de verre V en guise de fenêtre ; la face postérieure porte deux orifices pour la circulation du liquide à l'intérieur de cette cuve, les faces latérales étant traversées par l'axe de la meule M. Le bloc en verre, mobile par glissement, peut être rapproché plus ou moins de la meule, qui est mise en mouvement par un moteur. Le sucre sous forme de sucre cristallisé ordinaire, est préalablement mis dans l'eau où il subit un commencement de dissolution destiné à éliminer les gaz adsorbés superficiellement, puis, en le maintenant immergé, il est envoyé sur la meule.

La cuve est maintenue pleine d'eau, en assurant une circulation qui élimine les poussières de sucre.

Il est nécessaire d'opérer dans un liquide dissolvant rapidement le corps étudié pour éviter la formation d'une couche opaque du corps, adhérente à la surface du verre.

La luminescence ainsi obtenue est bien moins intense que dans les expériences précédentes, car la quantité de cristaux brisés par unité de temps est bien plus faible.

Deux spectres ont été obtenus dans ces conditions. Le plus intense, après 4 heures de pose, montre 8 bandes appartenant au spectre de bandes de l'azote et de longueurs d'ondes

3371 3536 3577 3710 3755 3805 3914 4269.

Ce spectre est identique à un spectre faible de triboluminescence du sucre dans l'air.

Spectre de triboluminescence sous l'eau du chlorate de Baryum. Ce spectre a été obtenu avec le même dispositif :

Il comprend 6 bandes du spectre de l'azote, de longueurs d'onde :

3371 3536 3577 3755 3805 3914.

Spectre de triboluminescence sous l'eau du quartz. — Ce spectre a été obtenu avec un dispositif semblable au précédent, la meule en acier ayant été remplacée par une meule en carborundum et le bloc de verre V par un bloc de quartz. Ce dernier était poussé progressivement contre la meule.

La cuve métallique était maintenue pleine d'eau à 0°.

Le spectre obtenu est semblable à celui obtenu précédemment dans l'air, le spectre continu ayant une intensité relative moins grande.

Spectre de triboluminescence du saccharose dans l'anhydride carbonique. — Plusieurs spectres de la luminescence émise dans ces conditions ont été obtenus avec le dispositif à

scie circulaire précédemment décrit. Ce dispositif a été enfermé dans une caisse étanche munie d'une fenêtre de quartz et d'une manche souple serrant sur le bras de l'opérateur. Cette enceinte est balayée par un courant de CO_2 pendant assez longtemps avant l'expérience et pendant l'expérience. Les morceaux de sucre utilisés ont été préalablement placés dans un récipient dans lequel on a fait le vide, puis admis de l'anhydride carbonique à plusieurs reprises, pour les débarrasser autant que possible de l'air adsorbé.

Les spectres ainsi obtenus sont tous identiques à ceux obtenus dans l'air. Le plus intense montre 15 bandes appartenant toutes au spectre de bandes de l'azote.

On ne saurait d'ailleurs prétendre que dans une telle expérience toute trace d'azote autre que la partie de ce gaz effectivement incluse dans le cristal ait été éliminée. Mais cette expérience prouve que l'anhydride carbonique, gaz dont la luminosité est cependant facilement excitable et assez intense, qui constituait en grande partie l'atmosphère extérieure au cristal, n'est pas intervenu dans la production du phénomène,

Spectre de triboluminescence de corps ayant cristallisé en présence de gaz divers. — Ainsi, avec les corps comme le saccharose et le chlorate de baryum qui sont triboluminescents sous leurs solutions mères, le phénomène paraît complètement indépendant du milieu extérieur.

L'effluve qui prend naissance à la rupture s'effectue au sein d'une atmosphère fournie par le cristal, préalablement incluse lors de la cristallisation.

On pouvait espérer prouver ceci d'une façon plus directe encore en faisant cristalliser un composé triboluminescent dans une solution complètement débarrassée d'azote et contenant en solution un autre gaz.

Si le corps cristallisé dans ces conditions manifestait encore une triboluminescence sous l'eau-mère, le spectre de cette triboluminescence devait être celui du gaz mis en solution.

J'ai fait de nombreuses tentatives dans ce sens avec le saccharose et le chlorure de baryum sans jamais obtenir un spectre autre que celui de l'azote. Il est probable que la solution n'a jamais pu être débarrassée d'une façon suffisante de l'azote qu'elle contenait. Une solution non saturée de saccharose a été soumise à l'ébullition pendant 1 heure puis placée dans un cristalliseur sous une cloche à vide. On a successivement fait le vide et admis de l'anhydride carbonique un certain nombre de fois, l'anhydride carbonique arrivant par un tube pénétrant dans la solution de façon que celle-ci fut traversée par ce gaz. La solution se concentrait et se refroidissait par évaporation. Il se formait ainsi des cristaux de saccharose au sein d'une solution contenant de l'anhydride carbonique, qui se montrèrent triboluminescents sous la solution mère.

Le spectre de triboluminescence obtenu fut en tous points semblable à celui obtenu avec du saccharose ayant cristallisé dans les conditions ordinaires, aucun élément du spectre de l'anhydride carbonique n'apparaissant.

Il était donc vraisemblable que la solution n'avait pu être débarrassée d'une façon suffisante de l'Azote qu'elle contenait et ceci pouvait s'expliquer par la grande viscosité des solutions concentrées de saccharose et peut-être par la présence d'impuretés azotées qui est constante dans le sucre ordinaire.

Le même essai a été fait avec le chlorate de baryum. Une solution non saturée a été placée dans un ballon fermé par un bouchon que traversait un tube d'arrivée du gaz plongeant au fond de la solution, et un tube de dégagement effilé. On l'a soumise à l'ébullition pendant deux heures en la faisant traverser par un courant d'hydrogène pour aider au départ de l'azote dissout.

La solution étant concentrée jusqu'à être saturée à la température d'ébullition, on l'a laissée refroidir sans la transvaser, dans un cas, en maintenant le courant d'hydrogène, et dans un autre en substituant à l'atmosphère d'hydrogène une atmosphère d'oxygène. Dans les deux cas, les cristaux obtenus se sont montrés triboluminescents sous la solution

mère, et les spectres de triboluminescence ont encore montré le seul spectre de l'azote.

L'excitation d'un autre gaz que l'azote par l'effluve de rupture n'a donc pu être obtenue avec ces corps, mais on l'observe très vraisemblablement avec les cristaux de fluorine naturels. Ces cristaux contiennent généralement en assez grande quantité des gaz divers, principalement de l'anhydride carbonique, de l'oxygène, de l'azote.

D'autre part, j'ai signalé que le spectre de triboluminescence de la fluorine comportait outre des bandes de l'azote un spectre continu s'étendant dans l'ultra violet entre les longueurs d'onde $\lambda = 3580$ et $\lambda = 2500$.

Ce spectre continu ne peut-être attribué à la phosphorescence de la fluorine. Le spectre de phosphorescence que j'ai obtenu avec un échantillon de la même fluorine consiste en effet en des raies et bandes assez intenses par rapport à un fond continu surtout apparent dans le domaine des longueurs d'ondes 4500 Å et 3800 Å. Aucun de ces caractères ne se retrouve dans le spectre de triboluminescence. Le spectre de thermoluminescence que j'ai obtenu avec ce même corps est identique à celui de phosphorescence dans le domaine des longueurs d'onde supérieur à 3000 Å. Il est limité en ce point.

Il est donc très vraisemblable que le spectre continu de triboluminescence est dû à un gaz différent de l'azote, excité par effluve.

Phénomènes de triboluminescence dépendant du milieu extérieur

Contrairement à ce qui se passe avec les corps de la catégorie précédente, j'ai constaté que les cristaux de sulfate et de chlorhydrate de cinchonine, d'acide hippurique, ne manifestent aucune lumière lorsqu'on les brise au sein

de la solution où ils viennent de prendre naissance, alors que, brisés dans l'air, ils donnent une triboluminescence particulièrement intense.

Toutefois des cristaux secs de sulfate de cinchonine que l'on immerge dans l'eau y sont aussi vivement triboluminescents que dans l'air.

Si même, prenant une solution où des cristaux de ce corps viennent de se former, on incline le cristalliseur de façon à ce que pendant un instant une partie de ceux-ci ne soit plus recouverte par la solution, on constate qu'après cette opération les cristaux de cette partie sont triboluminescents sous la solution mère.

Spectre de triboluminescence dans l'air du sulfate de cinchonine. — Les cristaux de sulfate de cinchonine donnent dans l'air une triboluminescence particulièrement vive.

Une photographie assez intense du spectre de cette luminescence a pu être obtenue en 10 minutes avec 300 grammes de ce corps.

Une autre a été obtenue avec une fente bien plus fine en posant 30 minutes et utilisant 1 kg 100 de ce corps.

Ce spectre est constitué par un fond continu intense, limité par les longueurs d'onde 4850 Å et 3500 Å, sur lequel apparaissent 14 bandes du spectre de l'azote, de longueurs d'onde :

3 536	3 710	3 894	4 201	4 489
3 577	3 755	3 998	4 269	4 573
3 671	3 805	4 058	4 357	

On trouve également isolée et faible la raie 3371 du spectre de l'azote.

L'origine de ce fond continu ne peut-être attribuée à un phénomène de phosphorescence ou de fluorescence.

Le sulfate de cinchonine cristallisé ne présente en effet aucune fluorescence sensible sous l'action des rayons ultraviolets, comme je m'en suis assuré. Le spectre d'une effluve électrique dans l'air, photographié en plaçant devant la fente du spectrographe un cristal de sulfate de cinchonine, ne

présente pas de fond continu, mais il est limité assez brusquement par la longueur d'onde 3500, comme le spectre de triboluminescence, par l'absorption énergique du cristal.

On ne peut non plus admettre que ce fond continu soit dû à une émission propre des atomes du cristal sous l'influence de la rupture, car aucun rayonnement visible ou ultra-violet n'est émis lorsqu'on brise un tel cristal sous la solution mère.

Il est vraisemblablement dû au fait que l'effluve accompagnant la rupture se produit pour ce corps dans l'atmosphère extérieure au cristal, laquelle, dans les conditions de l'expérience, se trouve à une pression de 4 à 5 kilogrammes par cm^2 . On constate, en effet, l'apparition d'un fond continu ayant une intensité du même ordre que celui envisagé, dans le spectre d'une étincelle se produisant dans l'air sous une pression de 4 à 5 kilogrammes.

On pouvait songer à établir plus directement cette conclusion, en photographiant le spectre de la triboluminescence émise en brisant le cristal dans un autre gaz que l'azote. Mais la difficulté, dans une telle expérience, d'éliminer strictement toute trace d'azote, d'éviter tout contact, même de très courte durée, des cristaux avec l'air m'a fait renoncer à cet essai.

RELATIONS DU PHÉNOMÈNE DE TRIBOLUMINESCENCE AVEC LA STRUCTURE DU CORPS QUI LUI DONNE NAISSANCE

A l'ensemble des faits qui viennent d'être exposés, il y a lieu, pour faciliter les conclusions, d'ajouter un certain nombre d'autres observations se rapportant au phénomène de triboluminescence, mais non plus particulièrement à la composition de la lumière émise.

J'ai signalé, au début de ce travail, que les corps simples ne donnaient pas de triboluminescence. L'iode, le soufre, les deux variétés de phosphore, l'arsenic, l'antimoine, ont

été essayés à ce point de vue. Le diamant ne l'a pas été, mais le résultat eut été douteux, bien des échantillons de ce corps donnant des étincelles et devenant phosphorescents par frottement même léger. Les autres éléments pouvant être obtenus facilement à l'état solide étant bons conducteurs de l'électricité ne peuvent donner le phénomène.

Cette règle est donc exacte, mais elle n'a de sens et ne peut être vérifiée que pour un très petit nombre de corps.

J'ai également signalé que le phénomène de triboluminescence n'apparaissait que chez un très petit nombre de corps vitreux. Après un examen plus minutieux de ce point, j'estime qu'aucun corps amorphe ou vitreux n'est à proprement parler triboluminescent.

Des observations que j'ai faites, confirmant quelques unes d'entre elles qui avaient déjà été faites, il ressort que l'anhydride arsénieux vitreux, le borax anhydre, l'acide borique, le sucre l'acide tartrique obtenus à l'état vitreux après fusion, les cires, les gommes ne le sont absolument pas. Cependant les premières substances citées le sont à l'état cristallisé, et les autres, assez nombreuses, sont des substances organiques, classe où la proportion des substances triboluminescentes, est assez élevée quand on les envisage à l'état cristallisé.

Par contre, le quartz fondu, la calcédoine, l'onyx, l'opale, le verre donnent de la lumière lorsqu'on les écrase ou les brise en faisant frotter deux morceaux de la substance l'un contre l'autre. Mais il n'y a là qu'une émission de lumière par élévation de température. Aucun de ces corps ne donne de lumière si on produit une rupture simple, déterminant une séparation de l'échantillon en deux parties sans que ces parties frottent l'une contre l'autre. La différence qui se manifeste ainsi entre la silice vitreuse et le quartz cristallisé est parfaitement nette. En donnant au mot triboluminescence la signification que j'ai déjà définie, on est en droit d'affirmer qu'aucune substance vitreuse, de toutes celles essayées, n'a manifesté de triboluminescence.

J'ai précédemment signalé l'affirmation de M. Voigt, suivant

laquelle une baguette de saccharose taillée parallèlement à l'axe de pyroélectricité donne une émission de lumière à la rupture ; une baguette taillée perpendiculairement à cette direction n'en donnant aucune.

Ceci touche au problème très intéressant qui serait de déterminer comment varie le phénomène de triboluminescence suivant la direction des surfaces de rupture par rapport au réseau cristallin. Mais il ne semble pas que ce problème puisse être étudié expérimentalement d'une façon directe, car la rupture, hors le cas particulier où elle se fait suivant un plan de clivage, ne se produira pas suivant une surface plane, de direction déterminée.

Hors le cas particulier du clivage, la notion de direction de la surface de rupture n'aura aucun sens précis, même avec une baguette mince et longue, dont on tendra à produire la rupture suivant une direction perpendiculaire à l'allongement.

C'est d'ailleurs ce que les expériences suivantes confirment :

Le saccharose cristallise dans le système monoclinique, avec, en général, la forme ci contre (fig 5.) Il possède un

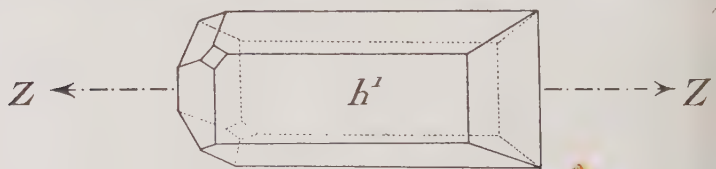


Fig. 5.

clivage net suivant le plan h' parallèle à la direction de l'axe de pyroélectricité zz' ,

Une baguette dont la direction d'allongement était suivant zz' donna à la rupture une luminescence nette, la surface de rupture étant très irrégulière.

Une seconde dont la direction d'allongement était perpendiculaire à zz' et parallèle à h' donna également une lumi-

nescence nette, la surface de rupture étant irrégulière, la direction de rupture étant en gros parallèle à la direction zz' .

Une troisième, dont la direction d'allongement était perpendiculaire au plan h' , et par suite à zz' , ne donna aucune luminescence chaque fois que la rupture eut lieu exactement suivant un plan de clivage h' , et une luminescence faible chaque fois qu'il se produisit des ruptures différentes du clivage se manifestant par des marches d'escalier sur celui-ci.

Un résultat en tous points identique fut obtenu en répétant les mêmes expériences avec l'acide tartrique, qui cristallise avec la même symétrie que le saccharose et possède le même plan de clivage.

La conclusion précise est donc que, avec le saccharose et l'acide tartrique, lorsque la rupture a lieu suivant un plan de clivage, lequel est parallèle à l'axe de pyroélectricité, il n'y a pas de triboluminescence.

J'ai constaté que cette absence de triboluminescence lorsque la rupture avait lieu exactement suivant un plan de clivage se manifestait avec un certain nombre d'autres corps non pyroélectriques.

En clivant le sel gemme on n'observe aucune lumière. Au contraire un cube de sel gemme de 2 centimètres de côté, comprimé suivant un axe ternaire, se brise brusquement lorsque la compression est assez forte, en donnant une triboluminescence aussi vive que celle donnée par le saccharose, les surfaces de rupture étant irrégulières, conchoïdales en certaines régions.

La triboluminescence se manifeste d'ailleurs plus vivement en certains points de cette masse qui est sillonnée soudain de nombreuses fractures, comme si certaines directions de rupture étaient plus favorables à l'apparition du phénomène, sans qu'il soit possible de les préciser.

Ces deux observations expliquent vraisemblablement la différence d'intensité obtenue dans la triboluminescence

lorsqu'on opère avec du sel gemme en cristaux assez bien formés et avec du chlorure de sodium fondu. Dans le premier cas, les surfaces de rupture sont en grande proportion suivant le clivage et la lumière obtenue est faible. Dans le second, par suite de l'enchevêtrement des cristaux, cette proportion est vraisemblablement plus faible et l'émission de lumière est par suite plus intense.

La Blende écrasée brusquement est triboluminescente ; elle ne donne pas de lumière au clivage.

Par contre certains micas clivés rapidement donnent des lueurs.

La topaze, corps pyroélectrique, donne une triboluminescence bleue fort vive, même pour une séparation se produisant exactement suivant le plan de clivage qui est perpendiculaire à l'axe de pyroélectricité.

En l'absence de tout plan de clivage aucune observation précise ne peut être faite. Trois baguettes de quartz dont l'une était allongée suivant l'axe ternaire, une autre suivant un axe binaire et la troisième perpendiculairement à un axe binaire, n'ont manifesté aucune différence sensible dans la lumière, émise à la rupture.

— Il est également à remarquer que le phénomène de triboluminescence ne se produit pas si l'on sépare des cristaux simplement accolés, il faut qu'il y ait rupture d'un individu cristallin.

Le phénomène de triboluminescence pur, (non compliqué de phosphorescence) est indépendant dans une très large mesure du degré de pureté chimique du corps. J'ai constaté, pour plusieurs corps, que la purification par cristallisations fractionnées successives ne changeait pas l'intensité du phénomène, non plus que par sublimations successives pour le chlorhydrate d'aniline, le calomel, l'anhydride arsénieux.

J'ai déjà signalé que les divers hydrates cristallisés d'un même corps se comportaient de façons distinctes vis à vis du phénomène de triboluminescence. On a même constaté

que l'anhydride arsénieux cristallisé avec la symétrie monoclinique ne présentait pas de triboluminescence, contrairement à l'anhydride arsénieux cubique. Enfin je rappellerai qu'à peu près tous les corps cristallisés dont le réseau n'admet pas de centre de symétrie sont triboluminescents. Le nombre des corps de cette nature, étudiés par divers auteurs, est considérable. Les cas négatifs, en très petit nombre, sont en général ceux où le corps étudié n'était obtenu qu'en très petits cristaux.

De toutes ces observations il résulte assez clairement que le phénomène de triboluminescence paraît dépendre de façon directe des caractéristiques d'ordre cristallographique des corps qui lui donnent naissance.

CHAPITRE II

Etude du phénomène de cristalloluminescence

PHÉNOMÈNES DE CRISTALLOLUMINESCENCE SE RAMENANT A UN PHÉNOMÈNE DE TRIBOLUMINESCENCE

La cristalloluminescence se produit soit par cristallisation de certains corps après fusion, soit par cristallisation de certains autres au sein d'une solution saturée à chaud que l'on refroidit, soit, pour une troisième catégorie, en produisant un précipité cristallin par voie chimique,

Par exemple de l'azotate de potassium fondu, que l'on laisse cristalliser, donne, par intervalles, de vifs traits de lumière accompagnés d'un craquement dénotant une fissure de la masse cristalline qui se montre par ailleurs nettement triboluminescente.

Il est très vraisemblable qu'il s'agit en réalité, dans ce cas, d'un phénomène de triboluminescence, la rupture des cristaux se produisant sous l'action de variations de volume, sans action mécanique extérieure.

Par cristallisation au sein d'une solution saturée que l'on refroidit, le phénomène s'obtient avec les corps suivants :

As_2O_3 ; $(\text{ClO}_3)_2\text{Ba}$, H_2O ; $(\text{BrO}_3)_2\text{St}$, H_2O ; $(\text{BrO}_3)_2\text{Ba}$, H_2O ; $(\text{BrO}_3)_2\text{Ca}$, H_2O ; SO_4Na_2 , $2\text{SO}_4\text{K}_2$.

Avec ces corps le phénomène peut être reproduit à peu

près à coup sûr, mais en opérant chaque fois exactement dans les mêmes conditions. De nombreux travaux ont eu pour but de fixer pour chaque corps ces conditions qui sont en général assez étroites. Elles ont toutes le même caractère de chercher à concilier dans la bonne mesure les deux conditions contraires : cristaux bien formés et cristallisation rapide.

En effet une cristallisation lente, donnant de beaux cristaux ou une cristallisation très rapide, comme en donnent par exemple les solutions fortement sursaturées, ne sont pas accompagnées d'émission de lumière.

Gernez, qui a justement opéré de ces deux façons, n'a jamais aperçu le phénomène. Ayant constaté que les cristaux obtenus étaient toujours nettement triboluminescents, et que les auteurs ayant signalé le phénomène de cristalloluminescence recommandaient d'agiter le cristalliseur pendant la cristallisation, il en conclut qu'il ne pouvait s'agir que d'un phénomène de triboluminescence par rupture des cristaux frottant les uns contre les autres.

Cette agitation de la solution, qui est donnée par certains auteurs comme nécessaire, par les autres comme très favorable à la production du phénomène, complique l'interprétation de celui-ci. Elle n'est en fait, nécessaire avec aucun des corps précités, et dans l'étude ci-dessous elle est proscrite.

Aspect du phénomène

L'aspect du phénomène est sensiblement le même avec tous ces corps et donne des indications utiles.

Voici la description d'une expérience faite avec le chlorate de baryum :

On dissout ce corps dans 2 litres d'eau bouillante jusqu'à obtention d'une solution saturée à l'ébullition. On filtre dans un entonnoir à filtration chaude et le filtrat est recueilli dans un cristalliseur de 25 centimètres de diamètre, dont le fond repose sur une matière mauvaise conductrice

de la chaleur, les parois latérales étant directement en contact avec l'air de la pièce, ainsi que la surface libre du liquide.

Une cristallisation assez rapide se produit sur les parois du cristalliseur et à la surface du liquide, formant des cristaux de quelques millimètres enchevêtrés, la masse étant néanmoins assez transparente.

Ce début de cristallisation n'est accompagné d'aucune émission de lumière. Au bout d'une demi-heure environ, dans les parties les plus froides de la masse cristalline, en général dans la croûte cristalline de la surface, apparaissent des éclairs quasi-ponctuels, d'un éclat très vif, bleu-violet. Chacun d'eux est accompagné d'un claquement bien perceptible, tout à fait analogue au bruit d'une petite étincelle électrique dans l'air. Ces éclairs apparaissent ensuite dans la masse cristalline qui est au fond et sur les parois du cristalliseur, avec le même bruit. Leur nombre va en augmentant à mesure que la température de la solution s'abaisse, et l'on aperçoit dans tout le cristalliseur un scintillement de points lumineux qui peut durer plusieurs heures.

Ces éclairs sont visibles même en éclairant faiblement le cristalliseur, et j'ai constaté qu'ils sont tous localisés dans la masse cristalline, certains se produisant en des points qui paraissent en contact avec le liquide, d'autres en des points en contact avec le verre et isolés de la masse liquide par une certaine épaisseur de cristaux.

La masse cristalline est très vivement triboluminescente ; en la frottant avec une baguette de verre on détermine un trait lumineux fort vif.

Avec les autres corps cités, le phénomène a exactement les mêmes propriétés sauf des différences dans le nombre et l'éclat des étincelles ainsi que dans l'intensité du bruit qui accompagne celles-ci. Ce bruit devient à peine perceptible avec les corps peu solubles qui ne donnent que de petits cristaux.

Mécanisme du phénomène

Influence de la variation de température de la solution —

On ne peut dire qu'il y ait, dans les cas que je viens de citer, émission de lumière accompagnant exactement la formation du cristal, comme un certain nombre d'auteurs l'ont admis. Il est au contraire manifeste que le phénomène se produit au sein de cristaux formés depuis un certain temps. La discontinuité du phénomène, le claquement qui accompagne les étincelles, le fait que les cristaux formés présentent une triboluminescence extrêmement vive font penser qu'il s'agit en réalité d'un phénomène de triboluminescence. Les auteurs qui admettent ce point de vue pensent que cette triboluminescence serait due aux chocs, les uns contre les autres, des cristaux se formant et se développant.

Cette dernière affirmation me paraît inexacte. En effet le nombre des éclairs émis atteint son maximum lorsque la solution est déjà à une température assez basse, au moment où l'accroissement des cristaux devient très lent, où très peu de nouveaux cristaux peuvent prendre naissance, où les mouvements de convection dans le liquide sont très réduits, c'est-à-dire au moment où les conditions sont les plus défavorables à la production du phénomène selon le processus envisagé. Au début de la cristallisation, au contraire, le phénomène ne se produit pas. De plus, comme je l'ai déjà signalé au sujet du chlorate de baryum, on constate la production d'éclairs au sein de cristaux qui se sont déposés au contact de la paroi du cristalliseur et sont protégés de toute action mécanique par une couche épaisse de cristaux s'étant déposés ultérieurement sur eux.

Si l'on agite la solution par un moyen quelconque il se produit certainement un phénomène de triboluminescence par choc des cristaux les uns contre les autres, mais dans une solution cristallisant au repos ce fait sera exceptionnel.

Dans ce dernier cas, il m'apparaît comme évident que le phénomène, quelle que soit d'ailleurs sa nature, est provoqué par la variation rapide de la température des cristaux qui est toujours réalisée dans ces expériences.

L'influence de ce facteur apparaît très nettement dans l'étude que M. Lindener a faite avec le sulfate $2\text{SO}^+\text{K}^2$, SO^+Na^2 .

Cet auteur constate que si l'on ajoute brusquement à une solution de ce sulfate en voie de cristallisation de l'eau plus chaude que cette solution, on détermine la production d'étincelles, en opérant aussi bien avant que pendant ou après la cristalloluminescence naturelle. L'effet est maximum si l'on opère au moment où la cristalloluminescence naturelle est à son maximum d'intensité et la lumière obtenue est très brillante. En continuant à ajouter de l'eau chaude, la luminescence ainsi produite est de plus en plus faible et cesse même complètement. « Il est évident, dit M. Lindener, que la nature de ce phénomène diffère de ceux de la cristalloluminescence naturelle et de la triboluminescence.

« La solubilité du sulfate double de soude et de potasse croissant avec la température, l'addition d'eau chaude ne peut que retarder la cristallisation et affaiblir par suite le phénomène de cristalloluminescence. D'autre part on ne peut expliquer ce phénomène comme produit par le frottement, parce que l'addition d'eau froide à la solution froide ne cause pas de luminescence.

« Si l'on place la masse cristalline pendant quelques minutes d'abord dans de l'eau froide, puis qu'on la porte dans de l'eau chaude ou inversement, toute la surface est étincelante.

« Les cristaux secs jetés dans de l'eau chaude s'illuminent, mais s'ils ont été préalablement chauffés, on n'obtient rien. Quand on les chauffe dans un bain d'air, ils donnent d'eux-mêmes des étincelles. Elles apparaissent à la température de 35° environ. Très fortes au début, elles

s'affaiblissent progressivement et disparaissent vers 70°. Les cristaux chauffés à cette température, replacés dans une pièce froide donnent une nouvelle luminescence, mais beaucoup plus faible et de courte durée. Chaque étincelle s'accompagne d'un claquement très net.

« Après quelques jours ces cristaux perdent cette propriété »

Pour le distinguer des phénomènes de cristalloluminescence et de triboluminescence, M. Lindener nomme ce phénomène « pyroluminescence ».

Il m'apparaît cependant comme très vraisemblable qu'il se confond avec le premier, la cristalloluminescence naturelle étant provoquée par l'abaissement assez rapide de la température de la solution.

J'ai constaté d'ailleurs que l'addition d'eau très froide à une solution tiède de ce sulfate au moment où le phénomène de cristalloluminescence se produit, provoque une brusque augmentation de l'intensité de la lumière, moins marquée toutefois que si l'on ajoutait de l'eau chaude.

L'effet reste le même si on ajoute une solution de sulfate plus chaude ou plus froide, au lieu d'eau pure.

Enfin on obtient un effet de même sens si l'on chauffe ou refroidit très rapidement la masse cristalline par l'intermédiaire de la paroi sur laquelle elle est déposée.

De plus j'ai constaté qu'on obtenait des effets du même sens, par de semblables opérations, avec les autres corps cristalloluminescents, mais à des degrés moindres.

Rupture des cristaux. — Comme je l'ai exposé ci-dessus, il apparaît qu'on ne peut attribuer le phénomène de cristalloluminescence à des ruptures de cristaux produites par frottement ou par chocs.

Il reste néanmoins très vraisemblable que le phénomène soit dû à des ruptures. Celles-ci se produiraient sans action mécanique extérieure, et seraient en relation avec la variation de température mise en cause précédemment.

Des fissures sont fréquemment visibles lorsque l'on examine des octaèdres d'anhydride arsénieux ayant cristallisé avec émission de lumière.

Si l'on accentue la cristalloluminescence du corps $\text{SO}^4\text{Na}^2, 2\text{SO}^4\text{K}^2$ par l'adjonction d'eau chaude à la solution, de la façon que j'ai indiquée précédemment, on constate qu'après cette opération la masse cristalline est devenue opaque et a perdu sa cohésion. Observés au microscope les cristaux montrent de nombreuses fissures.

En refroidissant rapidement des cristaux de chlorate de baryum fraîchement préparés, et en les observant au microscope, on constate qu'ils se fissurent. Parallèlement on constate, en regardant directement ces cristaux, l'apparition d'étincelles analogues à celles produites au cours du phénomène de cristalloluminescence.

Mais l'intensité lumineuse de chacune de ces étincelles est trop faible pour qu'on puisse les percevoir au microscope et constater la simultanéité de la rupture avec l'émission de lumière. Il en est d'ailleurs ainsi avec tous les autres corps cristalloluminescents.

L'identité d'aspect du phénomène de cristalloluminescence spontané, et du phénomène lumineux obtenu en agitant vigoureusement la solution de façon à faire frotter les cristaux les uns contre les autres, est également un argument qui incite à concevoir ces deux émissions de lumière comme ayant une même cause immédiate : la rupture des cristaux.

Il eut été intéressant d'obtenir le spectre de la lumière émise par cristalloluminescence, et de pouvoir le comparer à celui de triboluminescence émis par le même corps. Bien qu'avec certains corps l'éclat des points lumineux fut très vif et leur fréquence assez grande, je n'ai pu y parvenir. La dissémination des points lumineux dans tout le volume du cristalliseur empêche que l'on puisse projeter leur image sur la fente du spectrographe. On ne peut éclairer celle-ci que par la lumière moyenne diffusée par l'ensemble, et dans

ces conditions, malgré des durées d'expérimentation très prolongées, la quantité de lumière reçue par la plaque a toujours été trop faible.

*Relations entre la variation de température
de la solution et la rupture des cristaux*

On peut admettre comme données d'expériences que le phénomène de cristalloluminescence est dû à des ruptures de cristaux se produisant sans action mécanique extérieure, et accompagnant une variation de température de la solution.

Cette variation de température paraît être la cause de ces ruptures. Mais il y a là un point à élucider.

On peut, en général, provoquer des fissures accompagnées d'émission de lumière dans un cristal d'un corps triboluminescent quelconque, en soumettant brusquement celui-ci à une variation de température assez importante. L'expérience est facile à réaliser en jetant, par exemple, dans de l'eau à 100°, un cristal de saccharose, d'anhydride arsénieux, de chlorate de baryum.

Mais, dans les conditions où se produit la cristalloluminescence spontanée, la variation de température que nous mettons en cause n'a plus le même caractère. Elle est beaucoup plus lente et d'une amplitude bien plus faible. Certaines solutions de chlorate de baryum, m'ont donné une cristalloluminescence durant trois heures, pendant lesquelles la température a passé de 80° à 40°. Pendant cette période, un refroidissement rapide d'une dizaine de degrés accentue vivement l'intensité du phénomène lumineux.

Dans les mêmes conditions un cristal de chlorate de baryum ou d'anhydride arsénieux, obtenu depuis quelques jours, ne se brise pas.

Il faut admettre que les cristaux qui se forment avec émission de lumière sont dans un état particulier qui leur

donne une sensibilité particulière vis-à-vis des variations de température.

Un autre caractère de cet état réside dans le fait que ces cristaux possèdent une propriété de triboluminescence anormalement vive mais temporaire, comme je l'ai déjà signalé. L'intensité de ce phénomène de triboluminescence est d'autant plus grande que le phénomène de cristalloluminescence s'est manifesté avec plus d'intensité au cours de la cristallisation. (Les variations d'intensité de celui-ci consistent aussi bien en une variation de la fréquence des éclairs lumineux qu'en une variation de l'intensité de chacun d'eux).

La partie temporaire, anormale, de l'intensité de triboluminescence disparaît, en moyenne, au bout de deux ou trois jours à la température ordinaire. Elle disparaît beaucoup plus rapidement à température plus élevée. Cette disparition n'est accompagnée d'aucune modification dans la densité, l'indice de réfraction, la biréfringence, le degré de symétrie du cristal.

Une autre constatation, très intéressante, faite par M. Lindener, doit-être rapprochée des précédentes.

Il résulte de l'étude minutieuse du sulfate double SO^4Na^2 , $2\text{SO}^4\text{K}^2$ faite par cet auteur, que ce corps, selon les caractères optiques, les formes extérieures, et les figures de corrosion, a comme éléments de symétrie Λ^3 , $3L^2$, C, $3P$.

Toutefois, obtenus dans les conditions où ils donnent le phénomène de cristalloluminescence, ces cristaux montrent un développement inégal de certaines formes simples qui pourrait faire croire à une symétrie Λ^3 , $3P$. Et, en accord avec cette idée, M. Lindener a constaté, par la méthode de Kundt, que ces cristaux donnaient des phénomènes de pyroélectricité souvent très intenses. Les cristaux qui donnent ce phénomène avec le plus d'intensité sont ceux dont la triboluminescence est la plus vive. Chez un même cristal cette propriété s'affaiblit et disparaît en deux ou trois jours, en même temps que s'affaiblit la tribolumines-

cence. Des variations de température répétées affaiblissent rapidement et définitivement l'intensité des deux phénomènes. Les manifestations de pyroélectricité disparaissent après quelques expériences.

De tout ce qui précède, il résulte que dans la relation de cause à effet entre la variation de température des solutions et les ruptures de cristaux produisant le phénomène de cristalloluminescence il intervient un phénomène mal connu, vraisemblablement le même pour tous les corps du groupe que nous envisageons.

C'est dans l'explication de ce phénomène que se trouvera une meilleure explication de la cristalloluminescence et une explication de la « triboluminescence temporaire ». Pour ce faire, les données expérimentales actuellement recueillies me paraissent insuffisantes.

PHÉNOMÈNES DE CRISTALLOLUMINESCENCE DISTINCTS DU PHÉNOMÈNE DE TRIBOLUMINESCENCE

Les phénomènes de cristalloluminescence, se produisant avec les halogénures alcalins précipités de leur solution par voie chimique, présentent certaines analogies avec ceux observés dans les cas précédents et s'en distinguent nettement par ailleurs.

Voici, par exemple, les observations que j'ai pu faire sur les conditions et l'aspect de ce phénomène avec le chlorure de sodium.

A environ 3 centimètres cubes d'une solution saturée de chlorure de sodium, à la température ordinaire, contenus dans un tube à essais, on ajoute aussi rapidement que possible un volume égal d'une solution d'acide chlorhydrique de densité 1,122 à 15°. On mélange très rapidement par retournements successifs du tube bouché avec le doigt. Au bout de 1 à 5 secondes on aperçoit des lueurs

vives, d'un bleu-violet, irrégulières et diffuses, accompagnant les grosses bulles d'air qui traversent le liquide, ou se produisant dans l'air à la surface du liquide, suivant la position du tube. Puis, en laissant à ce moment le tube au repos dans la position verticale, au bout d'une seconde au plus toute la masse du liquide s'illumine d'une façon parfaitement uniforme, homogène, l'intensité de la lumière croissant régulièrement, passant par un maximum puis décroissant régulièrement. Ce second phénomène dure de 2 à 10 secondes. Son intensité est d'autant plus grande que les lueurs qui le précèdent ont elles-mêmes été plus vives. Si l'on continue à agiter après l'apparition de celles-ci, le second phénomène se produit, mais avec une durée plus faible.

En répétant l'expérience dans les mêmes conditions, en un lieu faiblement éclairé, (à la lumière rouge), j'ai constaté que l'apparition des lueurs coïncide avec le début de la cristallisation du chlorure de sodium et que celles-ci consistent en des effluves se produisant dans l'air, ayant pour point de départ des groupes de très petits cristaux situés sur la paroi du tube ou à la surface du liquide.

La seconde phase du phénomène accompagne étroitement la progression de cette cristallisation, qui se produit uniformément dans toute la masse du liquide, la densité des cristaux y restant homogène pendant assez longtemps (2 à 10 secondes), et cesse avec cette cristallisation qui se termine par un rassemblement rapide du précipité au fond du tube.

L'aspect du phénomène est donc entièrement différent de celui offert par les cas précédents. Il donne bien l'impression d'une luminescence accompagnant effectivement la croissance de chaque cristal, réellement due à la cristallisation.

Par contre ce phénomène est analogue aux précédents en ce qu'il ne se manifeste que dans des conditions très précises, qui correspondent également aux deux conditions :

production de cristaux bien formés et production rapide de ces cristaux.

Si l'on opère en effet avec une solution d'acide chlorhydrique de densité inférieure à 1,122 ou avec une solution de chlorure de sodium pas tout à fait saturée, ou si encore on ajoute un volume un peu plus faible d'acide, la luminescence est très affaiblie. Elle n'apparaît pas avec un acide de densité 1,110 par exemple. Dans tout ces cas la précipitation est lente, la masse du précipité est d'ailleurs moindre.

Si l'on opère avec une solution d'acide de densité supérieure à 1,122 l'effet d'affaiblissement est encore plus marqué. La précipitation est trop rapide.

La rapidité avec laquelle le mélange intime des deux solutions est obtenu influe naturellement, un mélange imparfait revenant aux cas où l'on ajoute trop ou pas assez d'acide.

La façon même dont on assure ce mélange, la vigueur de l'agitation, influent également sur la cristallisation et sur l'intensité de la luminescence. La présence de germes cristallin dans la solution a une influence défavorable.

Le phénomène ne peut être produit plus de quatre ou cinq fois successives dans le même tube, la cristallisation devenant très lente malgré une agitation vigoureuse. On rend ce phénomène beaucoup plus régulier, et on en accroît l'intensité en ajoutant à la solution de chlorure de sodium des traces de saccharose. On peut dans ce cas produire indéfiniment le phénomène dans le même tube et employer un acide de densité plus élevée.

En suivant au microscope, sur de nombreux essais, la forme du précipité obtenu, j'ai constaté que, dans tous les cas où le phénomène lumineux s'est correctement produit, le précipité est formé de cubes de chlorure de sodium tous nets, limpides, et de même dimensions (la dimension de l'arête est de l'ordre de 0,03 mm). Dans le cas contraire les cristaux sont troubles, associés, en trémies (En dehors des cas où la précipitation est trop lente). L'action régulatrice

du saccharose se manifeste très nettement à ce point de vue.

Le même phénomène peut être obtenu avec le même aspect, mais une intensité bien plus faible, en précipitant le chlorure de sodium par l'alcool, le chlorure de potassium par l'acide chlorhydrique, le bromure de potassium par l'acide chlorhydrique ou l'alcool, l'iodure de potassium par l'acide iodhydrique.

Les conditions d'apparition du phénomène se ramènent également dans ces cas à obtenir des cristaux homogènes en aussi grande quantité que possible.

Ces cas de cristalloluminescence ne paraissent pas pouvoir se ramener, comme ceux étudiés précédemment, à une triboluminescence spontanée. Le chlorure de sodium et les autres sels envisagés présentent bien le phénomène de triboluminescence, mais à un très faible degré, comme nous l'avons signalé, et ce phénomène n'est par suite visible qu'en opérant sur des cristaux assez gros (quelque millimètres d'arête au moins). On ne pourrait le constater sur des cristaux aussi petits que ceux produits par précipitation, que si ceux-ci possédaient une propriété de triboluminescence particulièrement intense due à leur mode de production. Or il n'en est rien. En écrasant les précipités obtenus on ne constate en effet aucune triboluminescence. La cause est autre et j'ai tenté de l'élucider par l'examen spectrographique de la lumière émise.

Spectre de cristalloluminescence du chlorure de sodium.

— La lumière émise par le chlorure de sodium précipité au moyen de l'acide chlorhydrique, suivant le procédé indiqué précédemment, dure en moyenne 4 secondes. Pour obtenir une durée de pose effective de 1 heure il faut donc répéter environ 900 fois cette opération. C'est ce que j'ai fait en utilisant un tube à essai en quartz et une solution de NaCl légèrement additionnée de saccharose. Toutes les tentatives pour produire le phénomène d'une façon continue

dans un appareil ont échoué, en raison des causes nombreuses qui gênent le phénomène et que nous avons signalées.

En mélangeant les solutions à la main dans un tube à essai, qui était replacé dans une position fixe devant le spectrographe au début de la luminescence, il a pu au contraire être reproduit à coup sûr environ 1500 fois.

Deux photographies de ce spectre ont été obtenues ; l'une est reproduite sur la planche ci-jointe.

Elles ont été obtenues en utilisant le même dispositif spectrographique que précédemment, en lui laissant le même pouvoir séparateur, faible, mais suffisant pour séparer les bandes principales de l'azote.

Dans ces conditions on obtient une bande continue, ayant une intensité maximum en son milieu, au voisinage de la longueur d'onde 3.600 Å, et décroissant symétriquement de part et d'autre jusqu'aux longueurs d'onde 3.800 Å et 3.400 Å, sur le cliché le plus intense.

Ce résultat confirme donc que ce phénomène de cristalloluminescence est distinct de celui de triboluminescence mais il ne permet pas d'en déterminer l'origine.

Origine possible du phénomène. — Quelques renseignements sur celle-ci sont toutefois fournis par les observations suivantes :

L'apparition, au début du phénomène, d'effluves assez vives et ayant pour point de départ des groupes de cristaux qui se trouvent à la surface du liquide et surtout sur les parois du tube, au voisinage du ménisque de raccordement du liquide avec cette paroi (Ces mêmes effluves apparaissent dans les bulles d'air qui traversent la solution en voie de cristallisation) semble prouver que les cristaux de chlorure de sodium formés portent superficiellement une charge électrique très dense.

La luminescence des cristaux au sein du liquide, qui est étroitement liée à ce premier aspect du phénomène lumineux, est sans doute une manifestation du même fait.

Cette charge apparaissant à la surface des cristaux pourrait être un phénomène d'électrisation au contact. On sait que des phénomènes d'électrisation superficielle nettement perceptibles se manifestent avec des corps pulvérisés placés dans un électrolyte, phénomène dont on rend compte par la théorie actuellement en vigueur de la « couche double ».

Le signe et l'intensité de cette électrisation sont fonction de la nature du corps solide placé dans le liquide, et de la nature des ions existant dans l'électrolyte. On a constaté que les ions H et OH jouaient un rôle prépondérant dans ces actions, et admis que cette prépondérance tenait vraisemblablement à leur mobilité relativement beaucoup plus grande que celle de tout autre.

En effet des traces d'un ion lourd polyvalent négatif, l'ion Fe Cy^6 quadrivalent des ferrocyanures par exemple annulent les effets attribués à l'ion H.

En admettant l'hypothèse suivant laquelle les cristaux de chlorure de sodium formés seraient chargés électriquement sous l'action des ions H existant en grande quantité dans la solution, charge à laquelle correspondrait le phénomène lumineux, on doit s'attendre, si l'on ajoute des ions polyvalents à la solution, à une influence de leur part sur le phénomène lumineux.

Cette influence est en effet particulièrement nette :

Si l'on ajoute au préalable des traces très faibles de ferrocyanure de Potassium à l'une des solutions, on constate que la précipitation qui suit le mélange se fait sans émission de lumière, le précipité étant produit cependant avec la vitesse et la forme qui conviennent pour que, avec des solutions pures, on obtienne à coup sûr un phénomène lumineux.

Bien plus, si, au moment où le phénomène lumineux donné par la cristallisation au sein de solutions pures est à son maximum, on ajoute quelques gouttes d'une solution très faible de ferrocyanure, on constate une extinction ins-

tantanée et totale de la lumière dans toute la région ou cette dernière solution s'est mélangée à la première.

Un effet du même ordre est obtenu avec le ferricyanure, et du même sens, mais beaucoup moins marqué avec d'autres ions polyvalents négatifs.

Il y a lieu de remarquer que ce dernier résultat (influence considérable de Fe Cy^6 , et moins marquée des ions SO^4 et PO^4 par exemple) est conforme à ce qui avait déjà été observé pour l'osmose électrique, et prouve ici que le phénomène lumineux n'est pas supprimé par la présence d'une impureté quelconque, mais qu'il y a bien action spécifique des ions Fe cy^6 dans la mesure où l'on devait s'y attendre.

On peut même envisager à l'appui de cette hypothèse que l'action de renforcement du phénomène lumineux produite par le saccharose est due à un alourdissement des ions Na par les molécules de ce corps qui ont une tendance faible à s'unir aux bases.

On peut donc supposer que le phénomène de cristalloluminescence du chlorure de sodium est accompagné de la formation à la surface des cristaux d'une « couche double électrique » assimilable aux « couches doubles électriques de contact » déjà connues, mais ayant dans ce cas une intensité particulièrement grande.

Ceci ne détermine d'ailleurs pas quels sont les atomes qui émettent la luminescence. Les spectres de la cristalloluminescence émise par le chlorure de sodium et par l'iodure de potassium comparés à celui obtenu avec le chlorure de sodium permettraient peut-être de le déterminer, mais ils seraient très difficiles à obtenir.

CHAPITRE III

Remarques sur la nature du phénomène de triboluminescence

Les résultats que je viens d'exposer permettent bien de préciser quelle est l'origine de la lumière émise dans la plupart des cas de triboluminescence ou cristalloluminescence. Mais le mécanisme du phénomène, en fonction de la structure du corps qui lui donne naissance reste hypothétique. Toutefois les expériences qui précèdent permettent d'apporter à ce sujet quelques précisions et de réviser les hypothèses nombreuses que nous avons signalées au début de ce travail.

Ces expériences prouvent que lorsqu'on provoque une rupture dans un corps triboluminescent, il se produit dans l'espace qui sépare les deux surfaces nouvellement créées une effluve électrique.

On peut donc en déduire qu'il existe entre les deux surfaces de séparation une différence de potentiel créant un champ électrique intense.

Cette différence de potentiel, ce champ électrique dirigé d'une surface à l'autre, sont un effet comportant une dissymétrie évidente, obligeant à une distinction entre l'une et l'autre des surfaces de séparation. Or, l'action de rupture ne comporte pas cette dissymétrie ; il ne semble pas qu'elle

puisse introduire par elle-même une différence entre ces surfaces. Cette dissymétrie constatée dans l'effet ne pourra donc avoir pour cause qu'une différence entre les deux faces, inhérente à celles-ci, c'est-à-dire une différence de constitution existant d'ailleurs avant la rupture.

On trouve une confirmation expérimentale de ceci dans les faits suivants : Avec les corps amorphes ou vitreux dont toutes les propriétés sont isotropes, on doit s'attendre à une constitution identique des deux faces de séparation. Or, avec ces corps, on n'a jamais observé d'effluves à la rupture.

Au contraire, tous les cristaux pyroélectriques essayés se sont montrés triboluminescents.

Or nous sommes déjà habitués à considérer ceux-ci comme polarisés dans leur état naturel, c'est-à-dire à imaginer l'existence d'une succession de couches électriques, parallèles, alternativement positives et négatives suivant le schéma ci-contre (fig. 6).

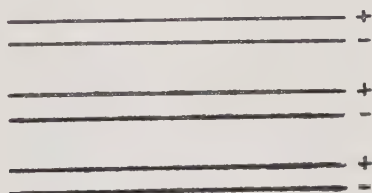


Fig. 6. †

De plus, ces cristaux ne possèdent pas de centre de symétrie. Il nous paraît donc naturel qu'une rupture dans un tel cristal puisse séparer deux surfaces ayant chacune une constitution différente et des potentiels différents.

L'hypothèse d'une décharge disruptive par effluve entre les deux faces de rupture, se produisant lorsque ces deux faces ont une constitution différente, est donc immédiatement acceptable pour les cristaux pyro et piézoélectriques, en même temps qu'elle rend compte de l'absence de triboluminescence chez les corps amorphes.

Mais il semble que certains auteurs aient considéré un tel phénomène comme incompatible avec l'existence d'un centre de symétrie pour le réseau cristallin.

Je voudrais simplement montrer que si l'on considère la production du phénomène de triboluminescence comme facile à concevoir avec des cristaux pyro ou piézoélectriques, il semble qu'il n'y ait pas plus de difficultés avec des cristaux centrés. Et ceci, soit que l'on envisage des cristaux tels que le chlorure de sodium que l'on tend à considérer comme des assemblages d'atomes ou d'ions, dans lesquels la notion de molécule disparaît, soit que l'on envisage des cristaux comme ceux que donnent les composés organiques, dans lesquels on a tout lieu de respecter l'individualité de la molécule.

Par exemple, admettons l'image de la structure du sel gemme, corps triboluminescent, établie d'après l'étude de ce corps au moyen des rayons X.

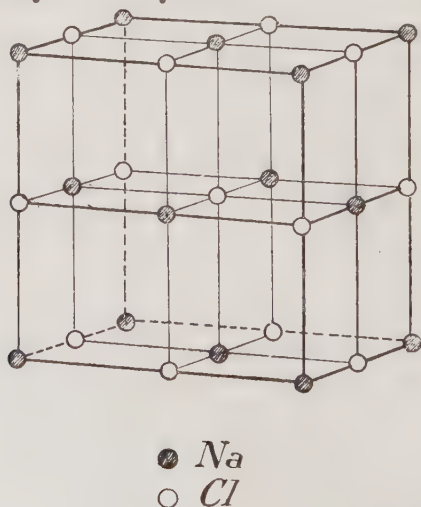


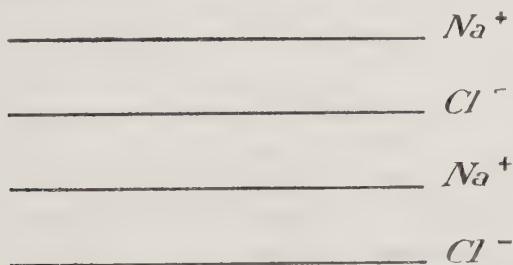
Fig. 7.

Elle est représentée par la figure ci-contre (fig. 7), qui

montre un réseau cubique holoédrique dont les nœuds sont occupés alternativement sur chaque rangée [1.0.0] par des ions chlore et des ions sodium.

Les plans (I.I.I) contiennent uniquement soit des ions sodium, soit des ions chlore, et ceci alternativement, ces plans successifs étant équidistants.

L'empilement des plans (I.I.I) pourra être représenté par le schéma suivant :



et la rupture du cristal dans une direction parallèle à (I.I.I) séparera deux plans réticulaires chargés l'un d'ions Na et l'autre d'ions Cl.

On pourrait envisager d'autres directions de plans réticulaires présentant la même disposition.

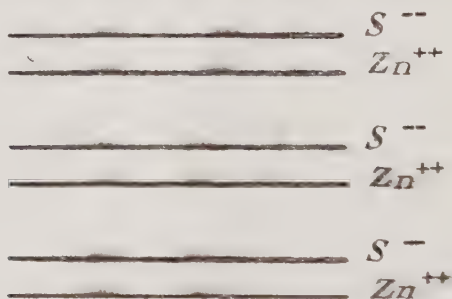
Il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'admettre comme entièrement exacte cette représentation. Ce que l'étude du sel gemme au moyen des rayons X prouve, c'est qu'il existe dans ce corps une succession de plans (I.I.I) équidistants que l'on peut classer en deux groupes différant l'un de l'autre par leurs pouvoirs réflecteurs, c'est-à-dire par leur constitution, et ces plans sont disposés de telle sorte que l'on trouve alternativement un plan de l'un et un plan de l'autre groupe.

Toute rupture parallèle à (I.I.I) séparera l'un de l'autre deux plans de constitution différente, bien que le réseau admette un centre de symétrie.

L'analogie des conditions de production du phénomène avec ce corps et avec un corps piézoélectrique comme la

blende par exemple est complète. Les cristaux de blende sont également cubiques, mais hémihédriques. L'étude au moyen des rayons X montre qu'il existe dans ce corps, comme dans le sel gemme, une succession alternative de plans appartenant à deux groupes différents par leurs pouvoirs réflecteurs, un plan de l'un des groupes étant intercalé entre deux plans de l'autre groupe. Mais contrairement à ce qui se passe dans le sel gemme, un plan de l'un des groupes est ici au $1/3$ de l'intervalle entre deux plans successifs de l'autre groupe.

On admet que ces plans sont alternativement chargés d'ions S et d'ions Zn suivant le schéma suivant :



On retrouve ainsi le schéma couramment employé pour représenter un cristal pyro ou piézoélectrique.

Dans la blende, la direction perpendiculaire aux plans (I.I.I) est effectivement un axe de piezoélectricité.

Si l'on envisage des cristaux formés par un assemblage de molécules, on peut admettre que ces molécules, tout en étant un ensemble électriquement neutre au total, sont polarisées électriquement.

Les positions relatives des masses d'électricité positives et négatives qui la composent peuvent donner lieu à un champ électrique d'une certaine forme au voisinage de cet ensemble.

En simplifiant à l'extrême on peut concevoir, par exemple que le centre de gravité des masses positives et le centre de

gravité des masses négatives ne coïncident pas, et assimiler la molécule à un dipôle électrique.

C'est ce que l'on fait pour rendre compte des phénomènes de pyroélectricité.

Mais on peut envisager que des molécules polarisées forment un cristal dont le réseau admet un centre, la maille élémentaire contenant alors plusieurs molécules.

Le plan de rupture pourra séparer les unes des autres des molécules appartenant à la même maille en donnant deux surfaces non équivalentes.

Ainsi nous sommes amenés à admettre que le phénomène de triboluminescence se produit lorsque la surface de rupture passe dans une région du milieu cristallin où il existe un champ électrique assez intense.

Il semble naturel de considérer ces champs électriques, qui se manifesteraient ainsi avec un grand nombre de cristaux ayant les constitutions les plus diverses, comme se confondant avec les forces de cohésion du milieu solide.

Si l'on admet entièrement ce dernier point de vue, on est alors amené à rechercher plutôt la raison pour laquelle certains corps ne sont pas triboluminescents ou ne le sont pas pour certaines directions de rupture, les directions de clivage en particulier. On peut en premier lieu envisager que le phénomène lumineux ne se produira pas au-dessous d'une certaine valeur du champ coupé et ceci expliquerait bien l'absence du phénomène pour une séparation suivant le clivage qui se produit perpendiculairement à la direction de moindre cohésion. Mais cette manière de voir rentre sans doute dans la suivante plus générale :

Il faut que le champ électrique coupé ait un signe constant sur une étendue de la surface de séparation assez grande par rapport aux dimensions atomiques ou moléculaires.

Dans un corps amorphe ou vitreux, les molécules étant orientées au hasard, la direction de ce champ change en

passant d'une molécule à l'autre sur la surface de séparation.

De même si l'on reprend le schéma de constitution du chlorure de sodium précédemment indiqué (fig. 7), on constate que les plans de clivage portent à la fois des atomes Na et Cl, et que la direction du champ de cohésion entre deux plans voisins doit changer en passant d'un couple d'atomes à l'autre, ce qui correspond au fait que les deux surfaces créées par une rupture suivant le clivage p auraient une constitution moyenne identique.

Dans la Topaze au contraire, la cohésion perpendiculairement au plan de clivage est très forte, bien que ce clivage soit fort net. La séparation suivant le clivage s'accompagne d'une triboluminescence très vive, mais le plan de clivage étant perpendiculaire à l'axe de pyroélectricité, on a tout lieu d'admettre l'existence d'un champ électrique moyen intense entre les faces de séparation.

On peut donc rendre compte du phénomène de triboluminescence en disant qu'il a lieu lorsque les deux surfaces séparées sont différemment constituées. Parallèlement on peut également dire que le phénomène de triboluminescence se produit chaque fois que la surface de rupture coupe sur un espace assez grand par rapport aux dimensions moléculaires, un champ électrique moyen de cohésion assez intense, existant dans le milieu cristallin.

RÉSUMÉ

En résumé, j'ai photographié le spectre de la lumière émise dans 18 cas distincts de triboluminescence et 1 cas de cristalloluminescence.

De l'examen de ces spectres, et des autres observations que j'ai pu faire on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Le phénomène de triboluminescence est dû à une effluve électrique se produisant dans la fracture à laquelle on a donné naissance, et excitant la luminescence du gaz qui s'y trouve.

2° Avec les corps fluorescents ou phosphorescents ce phénomène peut être compliqué par un phénomène secondaire de fluorescence ou de phosphorescence excité par cette effluve.

Avec les corps très durs ce phénomène peut être compliqué d'un phénomène lumineux d'ordre calorifique, le travail d'arrachement pouvant porter des particules du corps à une température suffisante pour qu'elles soient lumineuses. Il se peut que dans certains cas, seuls ces phénomènes de phosphorescence ou d'émission thermique soient en jeu.

3° Sous réserve de ces phénomènes secondaires, les atomes constituant le corps que l'on brise n'émettent pas de lumière en quantité qui ait permis de la déceler.

4° Pour la plupart des corps, l'effluve de rupture se produit au sein d'une atmosphère gazeuse fournie par le cristal lui-même. Le phénomène est entièrement indépendant du milieu extérieur au cristal.

5° Pour certains corps le phénomène dépend du milieu

extérieur, et l'effluve se produit vraisemblablement aux dépens de l'atmosphère entourant le cristal.

6° Un certain nombre de cas de cristalloluminescence peuvent se ramener à un phénomène de triboluminescence, la rupture des cristaux accompagnant une variation de température.

7° Dans les autres cas de cristalloluminescence le phénomène est distinct du phénomène de triboluminescence.

8° Le phénomène fondamental de triboluminescence, consistant en une effluve électrique, ne se produit ni avec les quelques corps simples cristallisés qui ont été étudiés à ce point de vue, ni avec les corps amorphes.

9° En général ce phénomène ne se produit pas si l'on brise un cristal suivant un plan de clivage, à moins que la direction de celui-ci ne soit perpendiculaire à un axe de pyroélectricité.

10° L'effluve électrique de rupture se produit aussi bien avec des cristaux dont le réseau admet un centre de symétrie qu'avec les cristaux piezo ou pyroélectriques. On peut considérer que ce phénomène est lié au mode de répartition des atomes suivant les différents plans réticulaires, et qu'il apparaît lorsqu'on sépare deux plans réticulaires chargés d'atomes de nature différente ou liés de façon différente aux atomes sous-jacents.

11° Ce phénomène est un argument en faveur de l'hypothèse de la nature électrique des forces de cohésion atomiques ou moléculaires, tant pour les composés organiques que pour les corps minéraux.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. **Dessaignes** — Sur les phosphorescences. Paris 1820.
2. **P. Heinrich**. — Die phosphoreszenz der Körper-Nürnberg. 1811-1820.
3. **L. Tschugaeff**. — Triboluminescence des composés chimiques. *Journal de la société physique et chimique Russe*. Tome 32, 1900, p. 837 et *Berichte der deutschen chemischen gesellschaft*. Tome 34, 1901, p. 1820.
4. **D. Gernez**. — Recherches sur la Triboluminescence. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* t. 140, 1905, pages 1134, 1234 et 1337. *Annales de chimie et de physique*. t. 15, 1908, p. 516.
5. **B. Lindener**. — *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Petersbourg*, 1910, p. 999.
6. **M. Trautz**. — Studien über chemiluminescenz-Zeitschrift für Physikalische Chemie t. 53, 1905, p. 1
7. **Andréocci**. — *Gazetta chimica Italiana*. t. 29, 1899, p. 516.
8. **A. Imhof**. — Beiträge zur kenntis der Triboluminescenz. *Physikalische Zeitschrift*. t. 48, 1917, p. 78.
9. **J. Burke** Bristol Meeting, 1898. *Analyse dans Chemical News*, t. 78, 1898, p. 156,
10. **C. W. Waggoner**. — The Triboluminescence of Mn — Zn Compounds, *The Physical Review*, 1916, p. 402.
11. **C. S. Beals**. — Proceedings and transactions of the Royal Society of Canada. t. 17. 1923, p. 125.
12. **W. J Vernadsky**. Sur l'interdépendance de la Triboluminescence et de la forme cristalline. *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Petersbourg*. t. 24, 5^e série, 1906, p. XLIX-L et 1910 p. 1037.
13. **A Imhof**. — Über das Wesen der Triboluminescenz. *Physikalische Zeitschrift*. t. 48, 1917. p. 374, et t. 20, 1919. p. 131.
14. **A. Karl**. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 146, 1908, p. 1104.

15. **H. Schmidt.** — Zur Théorie der Triboluminescenz. *Physikalische Zeitschrift*, t. 19, 1918, p. 399.
16. **Lénard.** — Sitzungsberichte der Heidelberg Akademie der Wissenschafts, 1914, Abh 28, p. 39.
17. Rapports et discussions du Conseil de Physique tenu à Bruxelles en 1913, sous les auspices de l'Institut Solvay. Paris, Gauthier-Villars, 1921, p. 241.
18. **H. Rose.** — Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie t. 35, 1835, p. 481, t. 52, 1841, p. 443 et 585.
19. **E. Brandowski.** — Zeitschrift für Physikalische Chemie. t. 15. 1894, p. 323, t. 17, 1895, p. 256.
20. **B. Lindener.** — *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Petersbourg*, 1909, p. 961.
21. **H. B. Weiser.** — *The Journal of Physical chemistry*, t. 22 1917, p. 480.
22. **Pope.** — *Nature*, t. 59, 1899, p. 618.

Triboluminescence de certains corps

- Pfaff.** — *Journal für chemie und Physik*, 1815, p. 275
- Stierer.** — *Pharmazie Centralblatt*, 1836, p. 400.
- Ed. Becquerel.** — *La Lumière* — t. I, 1867.
- Trautz et Schörrigin.** — *Zeitschrift für Wissensch. Photographie und Photochemie*, t. 3, 1905, p. 80.. — *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. 11, 1905, p. 86.
- L. Tschugaëff.** — *Société physico-chimique Russe*, t. 36, 1904, p. 1245, voir également note 1.
- Wyrouboff.** — *Bulletin de la Société Minéralogique de France*, t. 6, p. 61.
- J. Burke.** — *Nature*, t. 58, 1898, p. 533
- Th. Steel.** — *Nature*, t. 59, 1899, p. 295.
- E. Wiedemann und G. C. Schmidt.** — *Wiedemann Annalen*, t. 54, 1895, p. 604.
- Scheele.** — *Schweden Abhandlungen*. t. 34 p. 194.
- T. L. Phipson.** — *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 50, 1860, p. 316
- J. Ostromysslenky.** — *Journal de la Société Chimie-Physique Russe*, t. 42, 1910, p. 591.

Cristalloluminescence

- Pickel.** — *Taschenbuch für Scheide Künstler* 1787, p. 55.

- Schönwald.** — Crells chemische Annalen, t. 2, 1786 p. 50.
Giobert. — Journal de physique. t. 36, 1789 p. 256
Pleischl. — Baumgartners Zeitschrift für Physik. t. 3, p. 220
Berzélius. — Jahresbericht für 1823, p. 400.
Reichenbach. — Poggendorff's Annalen, t. 112, 1861, p. 459.
O. Lehmann. — Molecularphysik, t. 1, p. 217. 1888.
M. Trautz. — Zeitschrift für Elektrochemie, 1904, p. 513.
P. Schörrigin. — Die Lichterscheinungen während der Kristallisation und die temporäre Tribolumineszenz — Inaugural Dissertation — Freiburg in Brissgau — 1905.
-

TABLE DES MATIÈRES

HISTORIQUE.	Pages 1
---------------------	------------

CHAPITRE PREMIER

Etude du phénomène de Triboluminescence

Dispositifs expérimentaux.	19
Spectres de triboluminescence pure	26
Triboluminescence accompagnée de phénomènes secondaires	35
Relations du phénomène avec le milieu extérieur au cristal .	44
Relations du phénomène avec la structure du corps qui lui donne naissance	52

CHAPITRE DEUXIÈME

Etude des phénomènes de Cristalloluminescence

Phénomènes de cristalloluminescence se ramenant à un phéno- mène de triboluminescence	58
Phénomènes de cristalloluminescence distincts du phénomène de triboluminescence	67

CHAPITRE TROISIÈME

Remarques sur la nature du phénomène de Tribolumines- cence	75
Résumé.	81
Index bibliographique.	83

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

CHIMIE

Étude chimique des houilles.

Vu et approuvé :

Paris le 28 Mars 1925

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. MOLLIARD.

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur
de l'Académie de Paris
P. APPELL

